ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

современные проблемы

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

современные проблемы

1985

Под общей редакцией
академика
Я. М. КОЛОТЫРКИНА



МОСКВА «ХИМИЯ» 1985

УДК 541.1(047)

Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник./Под ред. акад. Я. М. Колотыркина. — М.: Химия, 1985. — 264 с., ил.

Пятая книга ежегодного обзорного издания по проблемам физической химии. Книгу открывает обзор, авторы которого — непосредственные участники одного из наиболее интересиых открытий в современной химии — явления энергетического разветвления цепей. Тема второго обзора — химия фотовозбужденных оргаинческих молекул. Три обзора посвящены проблемам совремеиной электрохнмии — фотоэлектрохимическому преобразованию солнечной эиергии, термодинамике процессов, протекающих при электрокристаллизации металлов, и поверхиостной активности компоиентов в ионных расплавах. Два обзора посвящены кииетике твердофазных реакций и кинетическим аспектам регуляции активности ферментов.

Предназначена для иаучных н инженерно-технических работников химической промышленности; будет полезна преподавателям, аспирантам и студеитам старших курсов вузов. Будет интересна всем, кто интересуется последними достиженнями физической химии.

264 с., 8 табл., 72 рис., 450 литературных ссылок.

Ф $\frac{1805000000-133}{050(01)-85}$ 69.86

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пятая книга ежегодного издания посвящена успехам в развитии нескольких направлений современной физической химии, которые не были представлены в предыдущих сборниках. Обзоры, представленные в книге, различны по своим целям и подходам, но их объединяет высокий теоретический и экспериментальный уровень исследований.

Книгу открывает обзор В. И. Веденеева и А. Е. Шилова, авторы которого непосредственно участвовали в открытии явления энергетического разветвления цепей. С разветвленными цепными реакциями связана одна из наиболее ярких страниц в истории современной химии. Тем более странным казалось то, что, создав столь уникальные по своим свойствам химические системы, природа явно поскупилась на конкретные примеры — всего 8 известных до последнего времени реакций. Недавнее открытие советскими учеными явления энергетического разветвления цепей превратило крайне ограниченное число ранее известных разветвленных цепных реакций в новую обширную область химии и создало принципиальные возможности использования их уникальных свойств в химической технологии.

Предмет обзора М. Г. Кузьмина — возбужденные электронные состояния органических молекул. Они по сути дела являются иными молекулами и характеризуются своей электронной структурой, геометрией, своими химическими свойствами. Рассмотрены два принципиально различных типа реакций возбужденных молекул. Первый — адиабатический, к которому вполне применима теория переходного состояния, и второй — диабатический, при котором электронное возбуждение теряется в первичном элементарном акте. На примере некоторых типичных реакций органических молекул развиты количественные подходы к кинетике и механизмам фотохимических реакций.

Сразу три обзора посвящены проблемам современной электрохимии. Возрастание интереса к преобразованию солнечной энергии — экологически чистой и практически неисчерпаемой — стимулировало развитие фотоэлектрохимии. В обзоре Ю. В. Плескова рассматриваются основные типы фотоэлектрохимических элементов — фотоэлементы регенеративного типа и элементы для фотоэлектролиза, находящиеся в стадии научно-исследовательской разработки.

В обзоре Ю. М. Полукарова рассмотрена электрокристаллизация металлов, лежащая в основе одного из наиболее массовых электрохимических производств — гальванотехники. Исследования в области теории электрокристаллизации, особенно начальных стадий нуклеации, важны для получения тонких слоев сплошных металлических покрытий. В то же время электрохимические системы оказались удобными для изучения общего механизма зарождения и роста кристаллов. Именно на модельных электрохимических системах подтверждены основные положения классической теории зарождения кристаллов, в частности детально изучено зарождение и рост зародышей.

Триаду статей, посвященных современной электрохимии, завершает обзор М. В. Смирнова и В. П. Степанова. Его тема — поверхностная активность компонентов ионных расплавов. Совокупность полезных физико-химических свойств ионных солевых расплавов обусловила их использование в современной технике. Для гетерогенных процессов с участием ионных расплавов первостепенное значение играют фазовые границы, отделяющие их от компонентов реакций в газовой, твердой или в другой жидкой фазе. В обзоре рассмотрено влияние состава соприкасающихся фаз, температуры, скачков потенциала и других параметров системы на характеристики межфазных слоев.

Обзор Б. И. Курганова знакомит с физико-химическими механизмами регуляции активности ферментов. Обсуждены свойства ферментных систем, активность которых контролируется путем взаимодействия с метаболитами — регуляторами, связывающимися на особых центрах белковой молекулы, пространственно удаленных от активного центра, путем изменения олигомерного состояния фермента под действием метаболитов и путем смещения равновесия между свободной формой фермента и ферментом, адсорбированным на субклеточных структурах. Для каждого механизма рассмотрены «базовые» модели и их модификации, объясняющие особенности кинетического поведения аллостерических, диссоциирующих и адсорбционных ферментных систем.

В последние годы общепризнано, что элементарные химические реакции в твердых телах резко отличаются по кинетиче-

ским закономерностям и физике элементарного акта от аналогичных реакций в газовой и жидкой фазах. В обзоре Я. С. Лебедева внимание сосредоточено на тех особенностях элементарного акта в твердых телах, которые связаны с ограниченной молекулярной подвижностью в твердых матрицах. Этот эффект определяет реальную реакционную способность молекул и свободных радикалов в полимерах, замороженных растворах и других твердых молекулярных матрицах. Среди общих особенностей элементарного акта для разных типов реакций и различных матриц — значительная зависимость скорости реакции от молекулярной подвижности, нивелировка реакционной способности по сравнению с жидкой фазой, практически полное отсутствие температурной зависимости скорости многих реакций при низких температурах.

Пять книг ежегодного издания, начатого в 1980 году, позволяют подвести некоторые итоги и поделиться планами на будущее.

За прошедший период удалось охватить, хотя бы одним обзором, большинство разделов физической химии, включая пограничные области. В этом легко убедиться, просмотрев в конце книги тематику публиковавшихся обзоров. Конечно, некоторые интенсивно развивающиеся области еще ждут своей очереди, но можно надеяться, что и они будут представлены в ближайших книгах. Редакционная коллегия придает большое значение освещению новейших методов физико-химических исследований, полагая, что ознакомление с ними будет стимулировать их широкое применение.

Научная общественность положительно отнеслась к нашему изданию. На страницах «Вестника Академии наук СССР», «Журнала физической химии», «Химической промышленности» и других периодических изданий появился ряд рецензий. Доброжелательные отзывы, принадлежащие перу видных ученых и авторитетных исследователей, укрепляют нашу уверенность в полезности такого интегрирующего издания, а быстрое исчезновение очередных книг с полок книжных магазинов свидетельствует о читательском интересе.

Редакционная коллегия заранее благодарит читателей за любое проявление обратной связи, за замечания и предложения.

РЕДКОЛЛЕГИЯ

УДК 541.124

1. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ С ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ РАЗВЕТВЛЕНИЕМ

В. И. Веденеев, А. Е. Шилов

Институт химической физики АН СССР, Москва

Среди огромного многообразия химических реакций разветвленные цепные реакции занимают уникальное место. Открытые Н. Н. Семеновым и его учениками в 20-х годах нашего века на примере окисления паров фосфора, эти реакции сразу привлекли внимание своей необычностью. В отличие от обычных химических реакций в разветвленно-цепных процессах наблюдаются так называемые предельные явления: в определенных условиях происходит переход от медленной, практически неизмеримой, реакции к взрывной при ничтожных изменениях давления, температуры и даже формы сосуда и материала его поверхности.

Эти явления получили полное и естественное объяснение в развитой Н. Н. Семеновым теории разветвленных цепных реакций.

В прошедшие до начала 60-х годов десятилетия положения теории были проверены лишь на небольшом числе известных тогда разветвленно-цепных реакций, таких как окисление фосфора, водорода и некоторых других веществ (CO, PH_3, SiH_4, AsH_3), а также на примере распада NCl_3. Этими процессами фактически ограничивался экспериментальный материал по реакциям, входящим в класс разветвленно-цепных, что, естественно, вызывало неудовлетворенность исследователей, работающих в этой области*. Красота и глубина теории явно не соответствовали крайне ограниченной области ее применения.

Дальнейший поиск новых разветвленно-цепных реакций затруднялся некоторой нечеткостью понимания механизма разветвления. Первые конкретные схемы, которые Н. Н. Семенов предлагал для механизма разветвленно-цепных процессов, включали участие возбужденных молекул, образующихся в актах развития цепи.

Разветвление рассматривалось как результат участия возбужденных молекул, которые передавали всю или большую часть энергии возбуждения (до того, как растеряют ее вследствие

* Здесь не имеются в виду многочисленные так называемые вырожденно-разветвленные цепные реакции, в которых разветвление имеет явно отличную природу, а «вырожденный» взрыв длится минуты или даже часы. Такой механизм наблюдается, например, при окислении органических веществ в газовой или жидкой фазе. В нашем обзоре рассматриваются только невырожденные разветвленные процессы, где взрывное протекание длится секунды.

столкновений) исходным молекулам, вызывая их распад на атомы и радикалы. Однако в реакции окисления водорода — единственном случае, когда механизм разветвления $H+O_2 \longrightarrow HO\cdot + O$ был хорошо установлен, он не включал возбужденных молекул. Более того, теперь мы знаем, что передача нескольких квантов колебательной энергии (только в этом случае можно говорить о большой порции энергии) от возбужденной молекулы к исходной практически невероятна. В связи с этим идея об участии возбужденных молекул в разветвлениях долгое время не находила экспериментального подтверждения.

Новый этап развития этих представлений начался в 60-х годах, когда в Институте химической физики АН СССР приступили к изучению механизма некоторых реакций фторирования. Четкие предельные явления, наблюдавшиеся, например, при фторировании водорода, когда невозможно было представить себе разветвление по аналогии с реакцией H_2+O_2, заставили вновь вернуться к идее об участии возбужденных частиц в разветвлениях, т. е. об энергетических разветвлениях.

Однако в отличие от ранних представлений было выдвинуто предположение о возможности химической реакции возбужденной молекулы с образованием новых активных частиц. При этом установлено и теоретически обосновано, что наряду с бимолекулярной реакцией возбужденной частицы с молекулой исходного реагента (такой механизм осуществляется при фторировании водорода и дейтерия) существуют значительно более многочисленные и благоприятные для разветвления процессы мономолекулярного распада колебательно-возбужденных частиц — продуктов экзотермических стадий развития цепи — с образованием атомов, радикалов, а также карбенов, способных далее начать новые цепи превращений.

Последний механизм не требует передачи больших порций энергии и согласуется с современными теоретическими представлениями. Дальнейшие экспериментальные исследования реакций газофазного фторирования полностью подтвердили это предположение. В соответствии с теоретическими предсказаниями именно в тех случаях, когда природа молекулы позволяла ожидать разветвленно-цепной механизм, были получены его четкие экспериментальные доказательства.

Область цепных разветвленных реакций обогатилась многими новыми объектами, для которых механизм разветвлений доказан со всей определенностью. Она продолжает расширяться за счет новых реакций (например, реакции с участием CF_3OF; хлорирование некоторых ненасыщенных соединений в присутствии кислорода). Многие положения теории разветвленно-цепных реакций, которые ранее вообще не имели опытного подтверждения, нашли его в новом экспериментальном материале. Так, давно предсказанное Н. Н. Семеновым стационарное развитие разветвленно-цепных процессов, которое требует своеобразного механизма обрыва, обнаружено в реакциях с участием CF_3OF.

Таким образом, открываются новые возможности применения разветвленно-цепных реакций для решения важных задач, например, выяснения доли колебательной энергии, сосредоточенной в возбужденных частицах, образующихся в элементарных процессах. Можно ставить задачи направленного синтеза определенных веществ на основе разветвленно-цепных реакций. Сейчас уже можно с полным основанием утверждать, что теория разветвленно-цепных реакций базируется на большом экспериментальном материале, который, несомненно, будет и далее расширяться и дополняться новыми объектами.

СОДЕРЖАНИЕ

1.1. ВВЕДЕНИЕ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАЗВЕТВЛЕНИЯ ЦЕПИ

При зарождении представлений о цепных реакциях активными центрами первоначально считались не атомы и радикалы, а возбужденные молекулы. Так, для реакции фотохимического хлорирования водорода предполагалась энергетическая цепь превращения исходных молекул в продукты, например:

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl_2^* \qquad Cl_2^* + H_2 \longrightarrow HCl^* + HCl$$
$$HCl^* + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl_2^*$$

Для развития энергетической цепи необходимо, чтобы в каждом звене цепи произошел акт передачи энергии от возбужденной молекулы продукта молекуле исходного вещества. Такое условие является весьма жестким, если учитывать быстроту релаксационных процессов, и делает энергетическую цепь превращения практически невозможной. Действительно, как было установлено позже, механизм хлорирования водорода иной:

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl \qquad Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$$
$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl^* + Cl$$

Однако в своей монографии «Цепные реакции» [1] Н. Н. Семенов рассмотрел принципиально другую возможность использования возбужденных продуктов, а именно, в актах разветвления цепи. Такие акты в принципе могут быть достаточно редкими, но, если их вероятность будет хотя бы не намного превышать обратную величину длины цепи, реакция в целом будет проявлять черты цепного разветвленного процесса. Таким образом, впервые была высказана идея об энергетических разветвлениях.

В реакции хлорирования водорода, в частности, Н. Н. Семенов предполагал бимолекулярное энергетическое разветвление в результате передачи энергии от возбужденной молекулы HCl^* — продукта элементарной реакции $H+Cl_2 \longrightarrow HCl^*+Cl+$ $+188$ кДж/моль исходной молекуле Cl_2. Если вся теплота реакции сосредоточивается на молекуле HCl и есть возможность ее передачи молекуле Cl_2, то этого все равно не хватает для диссоциации Cl_2^*, так как ее энергия диссоциации равна 243 кДж/моль. В обычных условиях проведения реакции недостаток в 55 кДж/моль слишком большая величина для возмещения ее путем соударений. Кроме того, в элементарном акте реакции атома водорода с молекулярным хлором на молекуле продукта HCl^* выделяется в среднем лишь $\sim 45\%$ теплоты реакции в форме колебательного возбуждения [2]. Таким образом, для осуществления энергетического разветвления по реакции

$$HCl^* + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl_2^* \longrightarrow HCl + 2Cl$$

недостает примерно 167 кДж/моль. Следовательно, если такое разветвление вообще возможно, то лишь при очень высоких температурах. Однако при высоких температурах значительными являются и равновесные концентрации колебательно-возбужденных молекул, и выделить вклад, который вносят химически активированные молекулы, становится затруднительным [3]. Помимо этого, механизм разветвления, связанный с передачей больших порций колебательной энергии от одной молекулы к другой, маловероятен из-за ничтожной вероятности многоквантовых переходов [4].

Долгое время идея об энергетических разветвлениях не находила экспериментального подтверждения. Новый этап развития этих представлений начался в 60-х годах, когда в Институте химической физики АН СССР приступили к изучению газофазных реакций фторирования. Было предсказано [5], а затем и доказано экспериментально, что большое число реакций газофазного фторирования протекает по цепному разветвленному механизму с энергетическим разветвлением цепей.

Было установлено, что акт энергетического разветвления при взаимодействии возбужденной молекулы продукта с исходной молекулой является химической реакцией и, следовательно, не связан с передачей больших порций энергии, как предполагалось ранее. Действительно, между валентно насыщенными молекулами R′X и YR″ может происходить [6, 7] химическая реакция

$$R'X + YR'' \longrightarrow R' + XY + R''$$

Естественно, что протекание таких реакций должно быть облегчено, если одна из молекул реагентов будет колебательно возбуждена.

Был обнаружен также предположенный в [5] принципиально иной механизм энергетического разветвления, связанный с спонтанным мономолекулярным распадом возбужденной молекулы продукта с образованием атомов и радикалов.

Первые результаты по реакциям с энергетическим разветвлением цепей были обобщены в кратких обзорах [8, 9]. В настоящем обзоре суммированы основные результаты, полученные в области изучения цепных реакций с энергетическим разветвлением за последние 20 лет. Из-за большого объема накопленного материала ограничимся рассмотрением и анализом только разных механизмов энергетического разветвления цепей и не будем приводить детальные схемы реакций; их читатель сможет найти по соответствующим ссылкам.

Механизм сложного радикально-цепного процесса представляется схемой, содержащей более или менее полный набор необходимых элементарных стадий. В классической равновесной кинетике для количественного описания процесса каждую элементарную стадию достаточно охарактеризовать константой скорости, выраженной в аррениусовской форме. Энергетическое разветвление цепей возможно лишь в системах, очень далеких от равновесия. Количественное описание таких систем требует более детальной информации, по крайней мере для некоторых элементарных стадий. Речь идет о стадиях, в которых образуются возбужденные частицы и в которых они реагируют. Относительно элементарных стадий, в которых образуются возбужденные частицы, необходимо как минимум располагать следующими сведениями: 1) суммарной константой скорости, представленной в аррениусовской форме; 2) теплотой реакции; 3) данными о функции распределения энергии в продуктах реакции или, по крайней мере, о доле теплоты реакции, выделяющейся на продукте в форме колебательного возбуждения.

О химически активированных частицах в идеальном случае необходимо располагать следующей информацией: 1) микроскопическими константами скорости $k(E)$ реакций по мономолекулярному и бимолекулярному механизмам; 2) скоростями их дезактивации; 3) скоростями обмена колебательной энергией, если такой обмен возможен.

В самом конце 50-х годов были заложены основы двух направлений неравновесной химической кинетики. Целью первого направления [10] явилось получение прямой спектроскопической информации о распределении по энергии молекул XY, об-

разующихся в элементарных экзотермических реакциях типа

$$X + YR \longrightarrow XY + R$$

Развитие второго направления, основанного на методе химической активации, привело к накоплению количественных сведений о микроскопических константах скорости $k(E)$ распада возбужденных молекул и радикалов различного строения в зависимости от энергии возбуждения. Эти исследования проводили с целью проверки теорий мономолекулярных реакций, главным образом теории РРКМ [11].

Развитие этих направлений существенно способствовало выяснению механизмов энергетического разветвления.

Прямую спектроскопическую информацию о распределении энергии в продуктах элементарного акта пока еще можно получать только для таких реакций, в которых X и Y являются атомами. Здесь выполнено много исследований. Для реакций замещения с участием многоатомных радикалов данные крайне малочисленны. Большую часть из них составляют сведения, полученные при изучении самих реакций с энергетическим разветвлением цепи.

В обзоре будут рассмотрены главным образом различные механизмы энергетического разветвления цепей в реакциях газофазного фторирования элементарным фтором. Наибольший интерес представляют элементарные стадии, составляющие звено цепи. При фторировании соединения RH (R может быть алкильным радикалом, галогензамещенным алкильным радикалом, атомом водорода и дейтерия) звено цепи состоит из элементарных стадий:

$$F + RH \longrightarrow HF + R \qquad R + F_2 \longrightarrow RF^* + F$$

В зависимости от строения радикала экзотермический эффект второй стадии может изменяться примерно от 290 до 420 кДж/моль. Естественно, что в этой стадии могут образовываться высоко колебательно-возбужденные частицы. Если энергии продукта RF* достаточно, например, для распада его на радикалы — может произойти акт энергетического разветвления:

$$RF^* \longrightarrow R_{(1)} + R_{(2)}$$

Необходимо также учитывать дезактивацию возбужденных молекул — гомогенную и гетерогенную:

$$RF^* \xrightarrow{M} RF$$

Совокупность этих реакций и составляет собственно механизм энергетического разветвления.

1.2. РЕАКЦИИ ФТОРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ

Реакция фторирования водорода еще в начале 30-х годов привлекла внимание исследователей [12—14] в основном, по-видимому, своим крайне непонятным поведением. Первоначально казалось, что водород с фтором можно смешивать в любых пропорциях, хотя случайные неконтролируемые взрывы происходили довольно часто. Полагали, что природа этих взрывов тепловая. Авторы [12] отмечали, что смесь водорода с фтором часто взрывалась при откачке реактора. Казалось непонятным, почему облучение УФ-светом не вызывало реакции [13]. Авторы работы [14] пришли к заключению, что «реакция фтора с водородом аналогична реакциям хлора и брома с водородом, но своеобразна, невоспроизводима и не поддается количественной обработке».

В действительности, как будет показано ниже, реакции фтора с водородом и дейтерием относятся к классу цепных разветвленных реакций с энергетическим разветвлением цепей. В звене цепи фторирования водорода (дейтерия)

$$F + H_2 \longrightarrow HF + H \qquad \Delta H_1 = -130 \text{ кДж/моль} \qquad (1)$$

$$H + F_2 \longrightarrow HF^* + F \qquad \Delta H_2 = -406 \text{ кДж/моль} \qquad (2)$$

имеется сильно экзотермичная стадия (2). Выделяющаяся в ней энергия значительно превышает прочность связи в молекуле фтора (159 кДж/моль). Можно было ожидать поэтому, что энергии колебательного возбуждения HF* будет достаточно для осуществления реакции разветвления [5, 15]:

$$HF^* + F_2 \longrightarrow HF + 2F$$

В настоящее время ясно, что эту реакцию не следует понимать так, что вначале энергия возбуждения HF* передается на молекулу F_2, которая затем распадается на атомы. Это связано с очень низкой вероятностью многоквантовых переходов [4]. Значительно более вероятна [5, 9] бимолекулярная реакция:

$$F{-}H^* + F{-}F \longrightarrow \{F\ldots H\ldots F\ldots F\}^* \longrightarrow F + HF + F \qquad (3)$$

Образование атомов и радикалов в элементарных реакциях такого типа доказано экспериментально [6].

Авторы работ [16, 17] обратили внимание на возможность другого механизма разветвления:

$$HF^* + H_2 \longrightarrow HF + H_2^* \qquad (4)$$

$$H_2^* + F_2 \longrightarrow \{H\ldots H\ldots F\ldots F\} \longrightarrow H + HF + F \qquad (5)$$

Возможность актов разветвления цепи с участием колебательно-возбужденных молекул H_2^* выглядит очень привлекательной. Поскольку частоты колебаний в молекулах HF и H_2 очень близки, в результате быстрого колебательного обмена между ними в системе должны накапливаться заметные коли-

чества H_2^*. Возбужденные молекулы водорода не могут излучать, а скорость их колебательно-поступательной релаксации значительно меньше, чем скорость колебательно-поступательной релаксации молекул HF. Кроме того, если реакция (5) между невозбужденными молекулами H_2 и F_2 (когда $v=0$) слабо эндотермична (~ 29 кДж/моль), реакция (5) с участием H_2^* ($v=1$) становится уже экзотермичной (~ -21 кДж/моль).

Если в актах разветвления цепи (5) участвуют молекулы H_2 ($v=1$), механизм разветвления в целом будет линейным по активным центрам*. Возможна, однако, такая ситуация [17], когда основной вклад в разветвление будут вносить молекулы водорода, возбужденные на более высокие колебательные уровни H_2 ($v=2$), H_2 ($v=3$) и т. д. Если такие возбужденные молекулы водорода образуются в реакциях колебательного обмена между собой

$$H_2(v=1) + H_2(v=1) \rightleftharpoons H_2(v=2) + H_2(v=0)$$
$$H_2(v=1) + H_2(v=2) \rightleftharpoons H_2(v=3) + H_2(v=0)$$

то механизм разветвления в целом будет уже нелинейным по активным центрам. Интересным кинетическим следствием такого механизма разветвления должна быть зависимость положения пределов самовоспламенения от скорости зарождения активных центров.

В этом разделе основное внимание будет уделено рассмотрению работ, в которых ставился вопрос о выяснении принципиальных особенностей механизма энергетического разветвления цепи. В связи с этим нам хотелось бы обратить внимание на следующее обстоятельство. В реакциях (1) и (2) образуются молекулы HF* (DF*), возбужденные на различные колебательные уровни. Например, при рассмотрении детального механизма разветвления в реакции фторирования водорода стадию (2) следовало бы представить в виде 9-10 элементарных реакций [18], а в случае реакции фторирования дейтерия — в виде 15 элементарных реакций [19]. В принципе при рассмотрении механизма энергетического разветвления следует учитывать излучательную и столкновительную дезактивацию молекул HF* (DF*) со всех колебательных уровней, все акты передачи энергии с HF* на H_2, все возможные реакции обмена энергией в резервуаре молекул водорода, релаксацию возбужденных молекул водорода и, наконец, все реакции разветвления с участием HF* и H_2^*, возбужденных на различные колебательные уровни.

В ряде работ [20—22] при анализе экспериментальных данных использовали более или менее детальные схемы реакций фторирования водорода и дейтерия. Ясно, однако, что высокая

* Строго говоря, механизм разветвления будет линейным и в том случае, если в актах (5) участвуют более высоко возбужденные молекулы водорода. Существенно, чтобы энергию возбуждения они получали не в результате колебательного обмена между собой, а только от молекул HF*.

степень детализации механизма реакции, включая механизм энергетического разветвления, может быть оправдана только при наличии адекватных по информативности кинетических экспериментов. Однако кинетические данные о реакциях фтора с водородом и дейтерием весьма ограничены по информативности и в большей или меньшей степени позволяют делать заключения лишь о принципиальном характере механизма разветвления.

Обратимся теперь к экспериментальным данным. Были обнаружены нижний и верхний пределы самовоспламенения в реакциях фтора с водородом [17, 23—26] и фтора с дейтерием [27, 28].

Показано, что переход через предел в область самовоспламенения сопровождается резким увеличением количества атомов в системе [26, 28, 29]. В области самовоспламенения автоускорение реакции происходит практически в изотермических условиях, что исключает тепловое воспламенение. Предложены схемы фторирования водорода [16, 20—22] и дейтерия [25, 30], включающие следующие основные стадии:

зарождение атомов H, F

$$H + F_2 \longrightarrow HF^* + F \qquad F + H_2 \longrightarrow HF^* + H$$
$$HF^* \longrightarrow HF + h\nu \qquad HF^* + M \longrightarrow HF + M$$
$$HF^* + F_2 \longrightarrow F + HF + F$$
$$HF^* + H_2 \longrightarrow HF + H_2^*$$
$$H_2^* + F_2 \longrightarrow H + HF + F$$
$$H_2^* + M \longrightarrow H_2 + M$$
$$H_2^* \longrightarrow H_2 \text{ (гетерогенная релаксация)}$$
$$H \longrightarrow \text{гетерогенная гибель}$$
$$F \longrightarrow \text{гетерогенная гибель}$$

$$H + O_2 + M \longrightarrow H\dot{O}_2 + M$$

где звездочкой отмечены колебательно-возбужденные молекулы.

Как отмечалось выше, возможны по крайней мере два механизма энергетического разветвления цепи: первый с участием колебательно-возбужденных молекул HF* (DF*) и второй с участием колебательно-возбужденных молекул H_2^* (D_2^*).

Анализируя с помощью ЭВМ экспериментальные данные работы [16], авторы [21] приходят к выводу, что существенны оба механизма разветвления. Дальнейшие кинетические исследования реакции фторирования водорода [22, 23, 31—35] показали, однако, что наиболее вероятным, если не единственным, является второй механизм разветвления. К аналогичному выводу пришли авторы работ [25, 27, 28, 30], изучавшие кинетику фторирования дейтерия. Одним из основных экспериментальных фактов, свидетельствующих в пользу второго механизма,

является всегда наблюдаемое расширение области самовоспламенения при увеличении содержания водорода (дейтерия) в системе. По первому механизму передача энергии с возбужденных молекул HF на молекулы водорода является по существу процессом гибели активных частиц, а по второму должна способствовать возникновению разветвлений.

В этой ситуации естественно было сравнить положение пределов самовоспламенения для систем $H_2 + F_2$ и D_2+F_2 в идентичных экспериментальных условиях. Идея сравнения состоит в том, что колебательный квант молекулы водорода примерно на 13 кДж/моль больше колебательного кванта молекулы дейтерия. Колебательно-возбужденные молекулы водорода поэтому должны легче реагировать с фтором, чем возбужденные молекулы дейтерия, т. е. акты разветвления цепи должны легче происходить в реакции фтора с водородом, чем в реакции фтора с дейтерием.

Сравнение было проведено в работе [36]. Обнаружено, что нижний предел самовоспламенения в реакции фтора с водородом лежит значительно ниже, чем в реакции фтора с дейтерием. Различие в положении пределов для водорода и дейтерия наблюдали и авторы работы [26]. В кинетическом отношении обе системы ведут себя различно [37]. В работе [28] наблюдалось резкое снижение нижнего предела самовоспламенения в реакции фторирования дейтерия, иначе говоря, расширение области самовоспламенения при введении в систему атомов дейтерия. Обнаружено интересное явление ингибирования реакции водорода с фтором добавками дейтерия [36]. Все эти факты легко объяснить в рамках второго механизма разветвления.

В противоречии с этими результатами находятся данные работы [38], где в идентичных условиях изучался верхний предел самовоспламенения в системах фтора с водородом и фтора с дейтерием. Авторы не наблюдали различий в кинетическом поведении обеих реакций. Не наблюдалось также влияния внешнего инициирования. Дальнейшие эксперименты, несомненно, позволят понять причину отмеченного противоречия. Сейчас можно утверждать, что механизм энергетического разветвления с участием возбужденных молекул водорода (дейтерия) наиболее универсален, но вряд ли можно полностью отбрасывать другие возможности.

1.3. РЕАКЦИИ ФТОРИРОВАНИЯ МЕТАНА И ЕГО ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

Большое многообразие механизмов энергетического разветвления цепи наблюдалось в реакциях газофазного фторирования галогензамещенных метана. Изучены реакции фторирования метилиодида [39—40], дихлорметана [41—43], фторхлорметана [44].

Таблица 1.1. Тепловые эффекты реакций образования возбужденных молекул RF и энергии активации их распада*

Канал распада RF*	$E_{акт}$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль
$CH_3F \rightarrow :CH_2 + HF$	347	297
$CH_2F_2 \rightarrow :CHF + HF$	293	343
$CHF_3 \rightarrow :CF_2 + HF$	287	372

Доказан разветвленно-цепной механизм этих процессов, связанный либо с распадом возбужденных молекул продукта по наиболее слабой связи (метилиодид), либо с распадом возбужденных молекул продукта по карбенному пути (дихлорметан, фторхлорметан).

Разветвленно-цепной механизм этих реакций подтвержден обнаружением с помощью метода ЭПР высоких сверхравновесных концентраций атомов.

Наиболее детально изучена кинетика газофазного фторирования метана и его фторпроизводных [45—48]. На примере этих реакций продемонстрирован общий подход к анализу таких систем. Для любого из этих соединений звено цепи имеет вид

$$F + RH \longrightarrow R + HF \qquad (6)$$

$$R + F_2 \longrightarrow RF^* + F \qquad (7)$$

где $R = CH_3,\ CH_2F,\ CHF_2,\ CF_3$

В табл. 1.1* приведены тепловые эффекты ΔH стадий (7), в которых могут образовываться высоко колебательно-возбужденные молекулы RF*, и энергии активации $E_{акт}$ их распада по наиболее легкому пути.

Как видно из табл. 1.1, при фторировании метана энергия, выделяющаяся в реакции (7), недостаточна для того, чтобы привести к распаду возбужденных молекул CH_3F^*. В этом случае, следовательно, нельзя ожидать энергетического разветвления цепи.

При фторировании метилфторида в реакции (7) выделяется энергии больше, чем необходимо молекулам CH_2F_2 для распада. Следовательно, разветвление в принципе возможно. Для этого необходимо, однако, чтобы на колебательных степенях свободы молекул CH_2F_2 сосредоточивалось $\geqslant 85\%$ энергии, выделяющейся в реакции (7).

При фторировании дифторметана теплота реакции (7) на $\sim$ 85 кДж/моль превосходит энергию активации распада молекул фтороформа. Разветвление цепей в этом случае наибо-

* Все данные о теплотах реакций и энергиях активации, приведенные в этом разделе, взяты из работы [49].

лее вероятно, и можно ожидать, что кинетика фторирования дифторметана будет резко отличаться от кинетики фторирования метана и метилфторида.

Эксперименты показали [45], что, действительно, дифторметан фторируется значительно легче, чем метан и метилфторид. При фторировании дифторметана наблюдается четкое автоускорение реакции в изотермических условиях и можно наблюдать критические явления. Состав продуктов подтверждает, что распад возбужденных молекул фтороформа действительно происходит. Была предложена следующая схема фторирования дифторметана [45]:

Реакция зарождения (F, $\dot{C}HF_2$)

$$F + CH_2F_2 \longrightarrow HF + \dot{C}HF_2$$

$$\dot{C}HF_2 + F_2 \longrightarrow CHF_3\,(E < E_{акт}) + F \quad (8)$$

$$\dot{C}HF_2 + F_2 \longrightarrow CHF_3\,(E \geqslant E_{акт}) + F \quad (9)$$

$$CHF_3\,(E \geqslant E_{акт}) \longrightarrow :CF_2 + HF \quad (10$$

$$CHF_3\,(E \geqslant E_{акт}) + M \longrightarrow CHF_3\,(E < E_{акт}) + M \quad (11)$$

$$:CF_2 + F_2 \longrightarrow \dot{C}F_3 + F \quad (12)$$

$$\dot{C}F_3 + F_2 \longrightarrow CF_4 + F \quad (13)$$

Для описания конкретных экспериментальных условий в схему необходимо добавить другие очевидные реакции: реакции гетерогенной гибели, реакции рекомбинации радикалов $:CF_2$, $\cdot CF_3$, $\cdot CHF_2$, ввести конкретный механизм зарождения. Приведенная выше схема представляет тот минимальный набор элементарных стадий, который необходимо учитывать всегда. Совокупность стадий (9)—(11) и, в какой-то мере, стадий (12) и (13) описывает собственно механизм энергетического разветвления.

В схеме фторирования дифторметана учтены две реакции радикалов $\cdot CHF_2$ с фтором. Это связано с тем, что образующиеся в реакции молекулы фтороформа могут быть распределены по энергиям так, что часть из них будет образовываться с энергиями, большими энергии активации их распада $E_{акт}$, а часть — с меньшими. Молекулы CHF_3 с энергией менее $E_{акт}$. способны лишь дезактивироваться.

Реакция фторирования дифторметана изучена при повышенных давлениях инертного разбавителя (азота) с целью получения количественной информации о скорости распада возбужденных молекул фтороформа [48]. Показано, что при увеличении давления азота реакция замедляется, а доля фтороформа в продуктах возрастает и при $p \approx 7 \cdot 10^6$ Па фтороформ становится основным продуктом реакции, а сама реакция начинает проявлять черты неразветвленно-цепного процесса. Были определены отношения $k_8/k_9 \approx 0{,}12$ и $k_{10}/k_{11} \approx 1{,}4$ моль/л (при 300 К) [48, 50]. Из этих данных следует, что при $p \leqslant 10^5$ Па практически все CHF_3 $(E \geqslant E_{акт})$ распадаются, т. е. для таких условий совокупность реакций (9), (10) может быть представлена одной эффективной стадией:

$$\dot{C}HF_2 + F_2 \longrightarrow :CF_2 + HF + F \quad (14)$$

В кинетическом отношении реакция (14) является полным аналогом хорошо известной реакции

$$H + O_2 \longrightarrow O + \dot{O}H$$

определяющей разветвленно-цепной характер окисления водорода и оксида углерода. По кинетическому поведению реакция фторирования дифторметана (и других галогенметанов) гораздо ближе к реакции окисления водорода, чем, например, реакция фторирования водорода.

В работе [51] радикалы $:CF_2$, возникающие в реакции фторирования дифторметана, были непосредственно зарегистрированы масс-спектрометрически. Подтверждено также существование обоих каналов взаимодействия радикалов $\cdot CHF_2$ с фтором, т. е. реакций (8) и (9).

Автоускорение реакции в изотермических условиях наблюдалось и при фторировании метана и метилфторида [45]. Изучение кинетики показало, однако, что в цепи фторирования метилфторида и метана не возникает актов разветвления, т. е. возбужденные молекулы CH_3F^* и $CH_2F_2^*$ не распадаются. Этот результат наиболее интересен для случая фторирования метилфторида. Как следует из данных табл. 1.1, теплота реакции образования CH_2F_2 примерно на 50 кДж/моль превосходит энергию активации их распада. Тем не менее возбужденные молекулы CH_2F_2 не распадаются. Очевидно, что на основе таких данных можно делать выводы о распределении энергии в продуктах реакций типа (7). Это было сделано в работах [49, 50]. Основные результаты можно кратко сформулировать следующим образом.

1. Функция распределения по энергиям $f(E)$ колебательно-возбужденных молекул RF^*, образующихся в стадии (7), является относительно узкой и располагается в интервале энергий, не превышающем 40 кДж/моль.

2. В реакциях типа (7) практически не образуется молекул RF^*, энергия возбуждения которых превышает 90% от теплоты этих реакций.

3. Вероятнее всего, на молекулах R_xF в момент образования выделяется в среднем примерно 80% теплоты реакции их образования.

Подтверждением справедливости и общности характера сделанных выводов служат данные работы [52], в которой с помощью метода скрещенных молекулярных пучков изучено распределение энергии в продуктах реакций метильного радикала с молекулами галогенов (Br_2, I_2, IBr и ICl). Определена доля теплоты реакции, выделяющаяся на поступательных степенях свободы продуктов реакции: она составляет от 0,2 до 0,3.

Недавно появилась работа [53], где исследована ИК-хемилюминесценция молекул CH_3F^*, образующихся в реакции

$$\dot{C}H_3 + F_2 \longrightarrow CH_3F^* + F, \qquad \Delta H = -293 \text{ кДж/моль} \qquad (15)$$

Опыты проводили при очень низких давлениях, что, по мнению авторов, позволило определить среднюю колебательную энергию $\langle E \rangle$ молекул CH_3F в момент их образования. Найдено, что она составляет примерно 65% теплоты реакции (15), т. е. равна 190 кДж/моль. Эти данные подтверждают, что в реакциях типа (7) действительно образуются высоко колебательно-возбужденные молекулы продукта. На основе сделанных выше выводов о характере функции распределения $f(E)$ нам представляется, что энергия колебательного возбуждения CH_3F, образующихся в реакции (15), должна быть несколько большей, т. е. примерно 230 кДж/моль ($\sim$80% от ΔH).

Автоускорение реакций фторирования метана и метилфторида [45] наблюдается только тогда, когда в результате процесса образуется дифторметан, т. е. когда фторирование осуществляется при достаточном избытке фтора. Тогда максимум скорости реакции практически совпадает с максимальной концентрацией дифторметана. В этом смысле реакции фторирования метана и метилфторида можно рассматривать как вырожденно-разветвленные цепные процессы.

1.3.1. МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ КИСЛОРОДОМ РЕАКЦИИ ФТОРИРОВАНИЯ ДИФТОРМЕТАНА

При изучении кинетики фторирования дифторметана обнаружено явление задержки изотермического цепного самоускорения реакции [46, 47]; при определенных условиях наблюдаются длительные (от секунд до десятков минут) периоды крайне медленного протекания, после которых реакция резко автоускоряется в изотермических условиях и завершается за несколько секунд. Это явление объяснили ингибирующим действием кислорода. При некоторых начальных концентрациях CH_2F_2, F_2 и O_2 система может оказаться вне области самовоспламенения. В результате медленной подпредельной реакции количество ингибитора в системе будет уменьшаться и система может войти в область самовоспламенения. Авторы вводят термин «задержка цепного изотермического самовоспламенения» вместо «периода индукции», поскольку для последнего целесообразно сохранить смысл скрытого автоускорения реакции внутри области самовоспламенения. Получена формула для вычисления задержек цепного изотермического самовоспламенения в присутствии ингибитора.

1.3.2. СТАЦИОНАРНОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗОНЫ РЕАКЦИИ ФТОРИРОВАНИЯ МЕТАНА В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Н. Н. Семенов [7] показал, что для цепных разветвленных реакций вне области самовоспламенения положительное взаимодействие цепей может приводить к стационарному распространению фронта реакции даже в изотермических условиях. Под положительным взаимодействием цепей в общем случае следует понимать нелинейные процессы, приводящие к увеличению числа активных центров в системе. Такими нелинейными процессами могут быть реакции радикалов с молекулами промежуточных продуктов [54]. При фторировании метана такими нелинейными процессами будут взаимодействия атомов фтора с молекулами промежуточных продуктов (CH_3F и CH_2F_2):

$$F + CH_4 \longrightarrow HF + \dot{C}H_3 \qquad \dot{C}H_3 + F_2 \longrightarrow CH_3F + F$$

$$F + CH_3F \longrightarrow HF + \dot{C}H_2F$$

$$\dot{C}H_2F + F_2 \longrightarrow CH_2F_2 + F$$

$$F + CH_2F_2 \longrightarrow HF + \dot{C}HF_2$$

$$\dot{C}HF_2 + F_2 \longrightarrow :CF_2 + HF + F$$

В этом случае можно было ожидать стационарное изотермическое распространение реакции фторирования метана [55]. Это явление действительно было обнаружено [55, 56]. Скорость распространения зоны реакции при комнатной температуре зависит от концентраций реагентов и составляет от 1 до 4 см/с. Скорость распространения тем меньше, чем дальше система отстоит от области самовоспламенения. Существует критическое парциальное давление фтора, ниже которого распространение реакции не наблюдается.

Строгое решение задачи о стационарном изотермическом распространении зоны реакции является достаточно сложным. В основу математического моделирования процесса была заложена схема реакций, предложенная в работах [45]. В результате последовательного усовершенствования математической модели удалось добиться хорошего согласия результатов расчета с экспериментом [57, 58].

1.3.3. ФТОРИРОВАНИЕ МЕТАНА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Образующиеся в реакции

$$\dot{C}H_3 + F_2 \longrightarrow CH_3F^* + F$$

колебательно-возбужденные молекулы CH_3F^* не обладают энергией, достаточной для распада на радикалы. Энергетические разветвления, однако, могут возникать в бимолекулярной реак-

$$CH_3F^* + F_2 \longrightarrow \{FH_2C\ldots H\ldots F\ldots F\} \longrightarrow CH_2F + HF + F \quad (16)$$

ции аналогичной реакции (5) разветвления при фторировании водорода и дейтерия:

$$H_2^* + F_2 \longrightarrow \{H\ldots H\ldots F\ldots F\}^* \longrightarrow H + HF + F$$

Возможность реакции (16) представляется вполне вероятной. Действительно, в отсутствие колебательного возбуждения эндотермические эффекты реакций (16) и (5) практически одинаковы. Учитывая это и однотипность реакций, можно ожидать сходства поверхностей потенциальной энергии для этих реакций, по крайней мере, величины и положения барьера. В момент образования по реакции (15) на колебательных степенях свободы молекул CH_3F сосредоточивается в среднем ~ 230 кДж/моль. Это больше, чем необходимо для преодоления потенциального барьера реакции (16), если сделать разумное допущение о том, что энергия активации этой реакции не сильно отличается от энергии активации аналогичной реакции (5), равной 89 кДж/моль [59]*.

Описанные выше эксперименты по фторированию метана и его фторпроизводных проводили при высоких давлениях инертного разбавителя $p \geqslant 10^4$ Па, т. е. в условиях, когда велика вероятность дезактивации колебательно-возбужденных молекул CH_3F. Чтобы обнаружить влияние реакции разветвления (16) на кинетику фторирования метана, необходимо было изучить реакцию фторирования метана при низких давлениях.

Кинетика и механизм фторирования метана при низких давлениях были изучены в работах [61, 62]. Чтобы исключить разветвление цепей, связанное с образованием дифторметана, опыты проводили в избытке метана при $\gamma = [CH_4]/[F_2] \geqslant 2$. Так, при $\gamma = 2$, парциальном давлении фтора 7 — 27 Па и давлении аргона, превышающем 10^3 Па, реакция не наблюдалась ни по тепловыделению, ни по свечению. В то же время при тех же давлениях аргона, давлении фтора 6,7 Па, но при $\gamma = 0{,}25$ (т. е. в избытке фтора) после некоторой задержки наблюдается четкое автоускорение реакции. При этом обнаруживаются лишь продукты глубокого фторирования метана, что, как было показано ранее, связано с образованием и фторированием дифторметана.

* Энергия активации реакции (16) может быть даже меньше 89 кДж/моль. В работе [60] изучалась кинетика предвзрывной реакции фтора с метаном с целью получения информации о реакциях зарождения радикалов. Для константы скорости реакции $CH_4 + F_2 \longrightarrow \cdot CH_3 + HF + F$ приводится выражение $2{,}16 \cdot 10^9 \exp(-46{,}9/RT)$ л/(моль·с).

В условиях избытка метана ($\gamma \geqslant 2$) при понижении давления аргона появляется новая область изотермического автоускорения (самовоспламенения) реакции. Это проявляется в том, что при уменьшении давления аргона реакция переходит от ненаблюдаемой к наблюдаемой стационарной, а затем и к нестационарной. В области нестационарного протекания реакции скорость вначале возрастает с понижением давления аргона, а затем уменьшается. Это свидетельствует о наличии двух пределов самовоспламенения. При этом основным продуктом реакции является CH_3F.

Известно, что молекулы CH_3F легко передают свою колебательную энергию молекулам CO_2 [63], поэтому, если разветвления осуществляются по реакции (16), незначительные добавки CO_2 должны оказывать влияние на кинетику реакции. И действительно, было показано, что малые добавки CO_2 ингибируют реакцию, что указывает на участие в актах разветвления цепи возбужденных частиц, скорее всего, CH_3F.

1.4. РЕАКЦИЯ ФТОРИРОВАНИЯ ЭТАНА

Систему фтора с этаном использовали для получения химически активированных молекул этилфторида [64]. Авторы справедливо полагали, что в системе протекают следующие элементарные реакции:

$$\dot{C}_2H_5 + F_2 \longrightarrow C_2H_5F^* + F$$
$$C_2H_5F^* \longrightarrow C_2H_4 + HF$$
$$C_2H_5F^* + M \longrightarrow C_2H_5F + M$$

В момент образования колебательно-возбужденные молекулы $C_2H_5F^*$ обладают запасом энергии, превышающим энергию активации распада C_2H_5F на HF и этилен. Известно, что реакции молекулярного фтора с олефинами легко протекают с образованием радикалов [65, 66], например:

$$F_2 + C_2H_4 \longrightarrow F + \dot{C}_2H_4F$$

Если образование радикалов по реакции фтора с этиленом — продуктом реакции — происходит быстрее, чем с исходным этаном, реакция в целом будет проявлять черты разветвленно-цепного процесса. На это обстоятельство впервые было обращено внимание в работе [9].

Такой механизм энергетического разветвления цепи в реакции фторирования этана был обнаружен и изучен в работах [67]. Кинетику фторирования этана исследовали по измерению тепловыделения и анализу продуктов. Опыты проводили при

комнатной температуре в избытке этана ($C_2H_6:F_2 \geqslant 7:1$) при общем давлении 66,7 — 266,6 Па. Обнаружено, что реакция имеет четко выраженный автоускоряющийся характер. При этом автоускорение осуществляется практически в изотермических условиях. На начальных участках скорость реакции возрастала по экспоненциальному закону. Основными продуктами реакции были этилфторид и этилен. В меньших количествах образовывались винилфторид и дифторэтан. Была предложена схема, объясняющая автоускоряющийся характер реакции и наблюдаемый состав продуктов [67].

Существенным отличием такого типа энергетического разветвления от рассмотренных ранее является то, что возбужденные молекулы продукта распадаются не с образованием радикалов, а с образованием молекулярных продуктов, в данном конкретном случае — молекулы этилена. Этот случай формально ближе всего к механизму вырожденного разветвления в реакциях окисления углеводородов.

С другой стороны, обращает на себя внимание тот факт, что константа скорости реакции этилена с фтором равна при комнатной температуре $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с) [66], что характерно, скорее, для реакций радикалов, чем стабильных молекул. И энергия активации этой реакции, равная 19,2 кДж/моль, характерна для реакций активных радикалов. По отношению к фтору этилен и другие олефины следует рассматривать поэтому как активные центры, а не стабильные продукты.

Реакция фторирования этана является модельной реакцией фторирования более сложных углеводородов и их производных.

1.5. ГАЗОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНМЕТАНОВ С ТРИФТОРМЕТИЛГИПОФТОРИТОМ

Реакции трифторметилгипофторита CF_3OF с некоторыми органическими соединениями представляют собой интересный класс цепных реакций с энергетическим разветвлением. В этом случае впервые удалось наблюдать сравнительно медленное стационарное протекание процесса внутри полуострова воспламенения, с неизмеримо медленным протеканием вне этой области. Таким образом, удалось осуществить процесс, который был предсказан Н. Н. Семеновым на заре становления цепной теории, но до последнего времени не наблюдавшийся.

Кинетика и механизм газофазного взаимодействия ряда галогенметанов с CF_3OF изучена авторами работ [68]. В этих реакциях образуется большое число продуктов. Скорости реакции и состав продуктов зависят от состояния поверхности реакционного сосуда. Хорошая воспроизводимость достигается после многократного проведения реакции. Установлено сильное ингибирующее действие кислорода. Все это указывает на сложный радикально-цепной механизм этих процессов.

Таблица 1.2. Тепловые эффекты реакций образования возбужденных молекул RF и энергии активации их распада [68]*

RH	R	RF	Направление распада RF*	Критическая энергия распада*, кДж/моль	$-\Delta H_{обр}$, кДж/моль
	Группа I				
CH_4	$\dot{C}H_3$	CH_3F	$:CH_2+HF$	347	276
$CHCl_3$	$\dot{C}Cl_3$	CCl_3F	$\cdot CFCl_2+Cl$	326	264
CHF_2Cl	$\dot{C}F_2Cl$	CF_3Cl	$\cdot CF_3+Cl$	356	339
CH_3F	$\dot{C}H_2F$	CH_2F_2	$:CHF+HF$	293	322
	Группа II				
CH_2F_2	$\dot{C}HF_2$	CHF_3	$:CF_2+HF$	289	351
CH_2Cl_2	$\dot{C}HCl_2$	$CHCl_2F$	$:CFCl+HCl$	218	289
CH_2FCl	$\dot{C}HFCl$	$CHClF_2$	$:CF_2+HCl$	230	318

* Точнее, не критические энергии, а близкие к ним величины: прочность связи, если распад идет с разрывом одной связи, и экспериментальная энергия активации, если распад происходит с образованием карбенов.

Прочность наиболее слабой связи O—F в молекуле CF_3OF, равная 180 кДж/моль, близка к прочности связи в молекуле F_2, поэтому в реакциях продолжения цепи

$$CF_3\dot{O} + RH \longrightarrow CF_3OH + R$$

$$R + CF_3OF \longrightarrow RF^* + CF_3\dot{O} - \Delta H \qquad (17)$$

(где R=CH_3, CH_2F, CHF_2, CF_3) должны образовываться высоко колебательно-возбужденные молекулы RF^* (RH — исходный галогенметан).

В табл. 1.2 приведены термохимические и кинетические данные, характеризующие энергетику образования и распада колебательно-возбужденных молекул RF^*. Видно, что для первых трех соединений энергии соответствующих реакции в принципе недостаточно для распада образующихся в них возбужденных продуктов RF^*. В работе [69] изучали взаимодействие CH_4 и $CHCl_3$ с CF_3OF при комнатной температуре, а также реакции метана с CF_3OF при УФ-облучении. Никаких указаний на распад продуктов фторирования в [69] не содержится.

Для других соединений, приведенных в табл. 1.2, ситуация существенно отлична. Это особенно четко проявляется для последних трех соединений. Здесь во всех случаях теплоты реакций ΔH значительно превосходят критические энергии распада образующихся в этих реакциях продуктов RF, и распад оказы-

вается не только принципиально возможным, но и весьма вероятным.

Кинетику реакций галогенметанов с CF_3OF изучали при 300—400 К, давлениях реагентов $4\cdot10^2$—$4\cdot10^3$ Па и различных давлениях инертного разбавителя (азота) [68]. Установлено, что по кинетическому поведению и составу продуктов все изученные соединения RH (см. табл. 1.2) четко делятся на две группы. К группе I относятся CH_4, $CHCl_3$, $CHClF_2$ и CH_3F. Реакции этих соединений с CH_3OF идут очень медленно, и в продуктах реакций наблюдаются только продукты замещения атомов водорода на атомы фтора. В аналогичных условиях соединения группы II (CH_2F_2, CH_2Cl_2 и CH_2ClF) реагируют значительно быстрее, со скоростями, на 2—3 порядка превышающими скорости реакций соединений группы I. Наблюдаемый состав продуктов значительно более многообразен. В продуктах обнаружены соединения, содержащие два и даже три атома углерода. Например, одним из основных продуктов реакций CH_2ClF и CH_2F_2 с CF_3OF является $CF_3OC_2F_5$.

Обращает на себя внимание тот факт, что внутри каждой группы соединений наблюдается сравнительно небольшое количественное различие в скоростях реакций, тогда как различие в кинетическом поведении самих групп является, несомненно, качественным и может быть связано лишь с принципиальными различиями в механизмах реакций. Нетрудно видеть, что именно для соединений группы II возможен распад возбужденных молекул RF*, т. е. энергетическое разветвление цепей.

Заметим, что в реакциях галогенметанов с молекулярным фтором энергетическое разветвление наиболее ярко выражено именно для соединений группы II. Для них наблюдаются две четко разграниченные области: область «быстрой» реакции и область «очень медленной», характеризующаяся скоростями, типичными для соединений группы I. Переход из режима быстрого протекания в режим медленной реакции происходит резко при незначительном изменении концентрации реагента (CH_3OF) или температуры.

Таким образом, налицо четкие критические явления, что свидетельствует о разветвленно-цепном характере процессов. В известных цепных разветвленных реакциях критический переход осуществляется между областью стационарного и нестационарного протекания реакции. В описываемых системах критический переход происходит между двумя стационарными режимами, характеризующимися резким различием в скоростях реакций. В области быстрого стационарного протекания реакции хорошо выполняется закон действующих масс и аррениусовская зависимость скорости реакции от температуры. Кинетические кривые такие же, как и для обычных цепных неразветвленных реакций.

В работе [68] на основе данных о кинетике и составе продуктов предложены схемы для реакций CF_3OF с CH_2F_2, CH_2Cl_2 и CH_2ClF, объясняющие три основных экспериментальных факта: разветвленно-цепной характер процессов, включающий стадии энергетического разветвления цепей; стационарный режим быстрой реакции; состав основных продуктов.

1.6. ДРУГИЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ С ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ РАЗВЕТВЛЕНИЕМ

Проведен большой цикл исследований по изучению механизма хлорирования олефинов и ацетилена в присутствии малых добавок кислорода. Обнаружено [70], что неразветвленная цепная реакция хлорирования в присутствии малых добавок кислорода начинает проявлять черты разветвленно-цепного процесса. Кинетические кривые принимают S-образный характер, наблюдаются четкие критические явления. В пользу разветвленно-цепного механизма свидетельствует отсутствие предвзрывных разогревов. Специфическое действие инертных газов указывает, по мнению автора, на энергетический характер разветвлений.

Предложен механизм энергетического разветвления для хлорирования ацетилена и олефинов (C_2H_4 и C_2H_3Cl) в присутствии добавок кислорода. Основной чертой механизма является образование в системе радикала $ClO_2^{\bullet}$ и его присоединение к ненасыщенной молекуле.

Близкие явления обнаружены при изучении совместного хлорирования и окисления тетрафторэтилена [71]. В отсутствие кислорода продуктом хлорирования будет 1,2-дихлортетрафторэтилен. В реакции окисления тетрафторэтилена в присутствии малых добавок хлора образуется фторфосген. При совместном хлорировании и окислении появляется еще один продукт — дихлордифторметан. При низких давлениях наблюдается четко выраженное автоускорение реакции в изотермических условиях и ингибирующее действие инертных газов.

Механизм реакции, очевидно, включает образование дифторкарбена $:CF_2$, превращающегося в CF_2Cl_2 в реакции с хлором. Источником $:CF_2$, вероятно, являются возбужденные молекулы оксида тетрафторэтилена, которые распадаются на $:CF_2$ и $:CF_2O$. Действительно, при повышенных давлениях C_2F_4 наблюдается образование заметных количеств оксида.

Таким образом, совместное действие хлора и кислорода на ненасыщенные соединения имеет ряд общих черт и в определенных условиях наблюдается разветвление с участием возбужденных частиц. Для выяснения детального механизма реакции необходимы дополнительные исследования.

Интересна реакция хлорирования силана [72, 73]. Основными активными центрами являются атомы хлора и радикалы $\cdot SiH_3$, которые зафиксированы методом лазерного магнитного резонанса (ЛМР). При давлении реагентов в струе $p_{Cl_2}=0\div16$, $p_{SiH_4}=0\div16$, $p_{Ar}=700$ Па зарегистрированы спектры ЛМР атомов хлора и радикалов SiH_3, концентрации которых в

зоне реакции достигали $6,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Зависимость интенсивности сигналов ЛМР от парциального давления SiH_4 и Cl_2 (при фиксированном давлении одного из реагентов) имеет пороговый характер, что указывает на существование пределов по давлению. Таким образом, хлорирование силана является разветвленным процессом. Авторы предполагают следующий механизм энергетического разветвления цепей:

$$SiH_3 + Cl_2 \longrightarrow \begin{cases} SiH_3Cl\ (E \geqslant E_{акт}) + Cl \\ SiH_3Cl\ (E < E_{акт}) + Cl \end{cases}$$

$$SiH_3Cl\ (E \geqslant E_{акт}) \longrightarrow \cdot\dot{S}iHCl + H_2$$

* *
*

В заключение хотелось бы еще раз подчеркнуть, что энергетическое разветвление цепей может возникать в таких сложных радикально-цепных реакциях, где есть сильно экзотермические элементарные стадии. В таких элементарных стадиях возникают высоко возбужденные частицы, что проявляется в значительных нарушениях больцмановского распределения частиц по энергиям. Одним из наиболее ярких в кинетическом отношении результатов такого нарушения является возникновение энергетического разветвления цепей. Этим, однако, далеко не исчерпываются возможные следствия резкого нарушения равновесного энергетического распределения в химических системах. Может, например, существенно изменяться состав продуктов реакции, как это видно в случае фторирования этана или при взаимодействии галогензамещенных метана с трифторметилгипофторитом. На основе цепной реакции взаимодействия фтора с водородом впервые создан мощный химический лазер [74].

Открытие цепных разветвленных реакций с энергетическим разветвлением дало жизнь целой области химической физики. Дальнейшее развитие этой проблемы сулит новые яркие перспективы.

1.7. ЛИТЕРАТУРА

1. **Семенов Н. Н.** Цепные реакции. Л., ОНТИ, 1934. 555 с.
2. **Anlauf K. G. e. a.** — J. Chem. Phys., 1975, v. 57, N 4, p. 1561—1574.
3. **Lifschitz A., Schechner P.** — Int. J. Chem. Kinet., 1975, v. 7, N 1, p. 125—142.
4. **Semenoff N. N.** — In: Transfert d'energie dans les gas. N.Y., Intersci. Publ., 1962, p. 183.
5. **Веденеев В. И., Чайкин А. М., Шилов А. Е.** — Кинетика и катализ, 1963, т. 4, вып. 2, с. 320, 321.
6. **Шилов А. Е., Дьячковский Ф. Э.** — Усп. химии, 1966, т. 35, № 4, с. 699—713.
7. **Семенов Н. Н.** О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
8. **Семенов Н. Н., Шилов А. Е.** — Кинетика и катализ, 1965, т. 8, вып. 1, с. 3—16.
9. **Шилов А. Е.** — В кн.: Химическая кинетика и цепные реакции. М., Наука, 1966, с. 229—242.
10. **Cashion J. K., Polanyi J. C.** — J. Chem. Phys., 1958, v. 29, N 2,

p. 455, 456; 1959, v. 30, N 4, p. 1097, 1098; 1959, v. 31, N 5, p. 1338—1351.
11. **Rabinovitch B. S., Flowers M. C.** — Quart. Rev., 1964, v. 18, N 2, p. 122—167.
12. **Eyring H., Kassel L. S.** — J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 2796.
13. **Wartenberg H. M., Thaylor J.** — Z. Phys. Chem., 1931, Bd. 1, S. 61.
14. **Bodenstein M., Jokuch H., Chang S.** — Z. anorg. allgem. Chem., 1937, Bd. 231, S. 24.
15. **Slootmacker P. I., Van-Tiggelen A.** — Bull. Soc. chim. Belg., 1958, v. 67, p. 135—146.
16. **Капралова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М.** — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, вып. 1, с. 32.
17. **Веденеев В. И. и др.** — ЖФХ, 1969, т. 43, вып. 5, с. 1288, 1289.
18. **Polanyi J. C., Sloan J. J.** — J. Chem. Phys., 1972, v. 57, N 11, p. 4988—4998.
19. **Jonatan N. B. H. e. a.** — Molec. Phys., 1980, v. 39, N 3, p. 615.
20. **Веденеев В. И. и др.** — Теор. и эксперим. химия, 1972, т. 8, вып. 4, с. 465—470.
21. **Sullivan J. H., Feber R. C., Starner J. W.** — J. Chem. Phys., 1975, v. 62, N 5, p. 1714—1725.
22. **Kapralova G. A., Trofimova E. M., Chaikin A. M.** — React. Kinet. Catal. Lett., 1976, v. 4, N 3, p. 381.
23. **Капралова Г. А. и др.** — Кинетика и катализ, т. 4, вып. 4, с. 653, 654; 1965, т. 6, вып. 6, с. 977—981; 1969, т. 10, вып. 2, с. 245—249.
24. **Парийская А. В., Веденеев В. И., Налбандян А. Б.** — Арм. хим. журн., 1968, т. 21, с. 630—632.
25. **Саркисов О. М.** Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1971.
26. **Веденеев В. И. и др.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1970, т. 6, с. 1440.
27. **Веденеев В. И., Пропой В. И., Саркисов О. М.** — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, вып. 5, с. 1161, 1162; 1970, т. 11, вып. 1, с. 36.
28. **Булатов В. П. и др.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, т. 3, с. 557—559.
29. **Налбандян А. Б., Манташян А. А.** Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд-во АН АрмССР, 1975.
30. **Веденеев В. И. и др.** — Теор. и эксперим. химия, т. 8, вып. 4, с. 465—470.
31. **Капралова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М.** — ДАН СССР, 1971, т. 198, № 3, с. 634; т. 197, № 3, с. 624—637.
32. **Капралова Г. А. и др.** — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, вып. 4, с. 828—834.
33. **Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Чернышев Ю. А.** — ДАН СССР, 1977, т. 233, № 6, с. 1118—1121.
34. **Оркин В. Л., Чайкин А. М.** — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, вып. 6, с. 1367—1374.
35. **Оркин В. Л.** Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1982.
36. **Веденеев В. И. и др.** — В кн.: Ингибирование цепных газовых реакций. Алма-Ата, Изд-во Каз. ГУ, 1971, с. 62—74.
37. **Федотов В. Г., Чайкин А. М.** — ДАН СССР, 1972, т. 203, с. 406.
38. **Капралова Г. А. и др.** — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, вып. 4, с. 1140—1151.
39. **Капралова Г. А. и др.** — Там же, 1963, т. 4, вып. 4, с. 654.
40. **Русин Л. Ю., Чайкин А. М., Шилов А. Е.** — Там же, 1967, т. 8, вып. 4, с. 731—736.
41. **Русин Л. Ю., Шилов А. Е.** — ДАН СССР, 1967, т. 127, № 6, с. 1340.
42. **Медведев Б. А., Тейтельбойм М. А., Шилов А. Е.** — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, вып. 2, с. 269.
43. **Русин Л. Ю.** — Ж. прикл. спектроскопии, 1966, т. 4, с. 117.
44. **Медведев Б. А., Тейтельбойм М. А., Шилов А. Е.** — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, вып. 3, с. 749.
45. **Парийская А. В., Веденеев В. И.** — Там же, 1971, т. 12, вып. 1, с. 21—26; вып. 2, с. 293—298; вып. 3, с. 543—548; вып. 4, с. 839—842.
46. **Парийская А. В., Веденеев В. И.** — В кн.: Ингибирование цепных газовых реакций. Алма-Ата, Изд-во Каз. ГУ, 1971, с. 55.
47. **Парийская А. В., Веденеев В. И.** — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, вып. 5, с. 1116—1121; вып. 6, с. 1365—1369.
48. **Веденеев В. И., Тейтельбойм М. А., Медведев Б. А.** — Там же, 1972, т. 13, вып. 1, с. 50—53.
49. **Веденеев В. И., Тейтельбойм М. А., Шилов А. Е.** — ЖФХ, 1972, т. 46, № 11, с. 2924—2926.
50. **Веденеев В. И. и др.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1974, № 5, с. 1044—1055.
51. **Seeger C. e. a.** — Int. J. Chem. Ki-

net., 1982, v. 14, N 5, p. 457—464.
52. **Logan J. A., e. a.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, N 4, p. 1804—1815.
53. **Moms M. G., Hudgens J. W., McDonald J. D.** — Ibid., 1980, v. 72, N 6, p. 3486—3489.
54. **Ениколопов Н. С.** Докт. дис. М., ИХФ АН СССР, 1959.
55. **Булатов В. П. и др.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975, т. 8, с. 1881—1883.
56. **Булатов В. П. и др.** — Физика горения и взрыва, 1976, № 6, с. 915—921.
57. **Булатов В. П. и др.** — В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Черноголовка, ИХФ АН СССР, 1977, с. 40—43.
58. **Булатов В. П.** Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1978.
59. **Бокун В. Ч., Чайкин А. М.** — ДАН СССР, 1975, т. 223, № 4, с. 890—892.
60. **Seeger C. e. a.** — Int. J. Chem. Kinet., 1981, v. 13, N 1, p. 39—58.
61. **Федотов Н. Г., Веденеев В. И., Саркисов О. М.** — ДАН СССР, 1973, т. 208, № 6, с. 401—404.
62. **Надточенко В. А. и др.** — Там же, 1978, т. 238, с. 1391—1394.
63. **Stephenson J. C., Moore C. B.** — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, N 5, p. 2333—2340.
64. **Keer J. A. e. a.** — Chem. Comm., 1967, v. 8, N 8, p. 365, 366.
65. **Miller W. T. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, N 12, p. 2793—2797; N 19, p. 4992—4995.
66. **Капралова Г. А., Чайкин А. М., Шилов А. Е.** — Кинетика и катализ, 1967, т. 8, вып. 3, с. 485.
67. **Гюльбекян Ж. Х. и др.** — Там же, 1974, т. 15, вып. 5, с. 1115—1118; 1976, т. 17, вып. 4, с. 845—855.
68. **Тейтельбойм М. А. и др.** — Там же, 1981, т. 22, вып. 2, с. 298—304; вып. 3, с. 564—568; вып. 4, с. 852—857.
69. **Allison J. A., Cady G. H.** — J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 1089—1091.
70. **Ревзин А. Ф.** Докт. дис. Черноголовка, ИХФ АН СССР, 1981.
71. **Пропой В. И.** Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1980.
72. **Чесноков Е. И., Панфилов В. И.** — ДАН СССР, 1981, т. 261, № 4, с. 925—929.
73. **Браун В. Р., Краснопёров Л. Н., Панфилов В. И.** — Хим. физика, 1982, № 6, с. 758—762.
74. **Батовский О. М. и др.** — Письма в ЖЭТФ, 1969, т. 9, вып. 6, с. 341—343.

CHAIN REACTIONS WITH BRANCHING THROUGH EXCITATION

V. I. Vedeneev, A. E. Shilov

Summary

The review is devoted to a new class of branching chain processes in which branching is a result of reactions of excited particles formed at exotermic elementary stages of chain propagation. Gaseous fluorination of various substances provides particularly many examples of such reactions. In the process of branching an excited molecule can decompose to form atoms, radicals or carbenes initiating new chains. In fluorination of gydrogen an excited HF molecule transfers a part of its energy to an H_2 molecule which then reacts with F_2 to form free atoms.

The reactions under consideration manifest properties typical for branching chain processes: temperature and pressure limits, inhibition by inert gases, formation of very high concentrations of atoms and radicals in flames, etc. Consideration of data on the reaction products and the dependence of their ratio on the pressure provides an opportunity to determine the function of energy distribution among product molecules. Branching chain reactions with other than F_2 molecules are also considered. In the case of interaction between CF_3OF and organic substances, comparatively slow stationary reactions within «inflammation pennisula» are observed. This phenomenon predicted by Semenov long ago has not been observed so far.

The conclusion is made that the chain reactions with branching through excitation, which include many more processes than were known earlier, constitute now the broad field of application of Semenov's theory of branching chain reactions.

УДК 541.141

2. ХИМИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

М. Г. Кузьмин

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет

Фотохимия за последние десятилетия превратилась из эмпирической в науку с четким теоретическим фундаментом. Это стало возможным благодаря изучению свойств и структуры возбужденных состояний молекул, использованию достижений смежных дисциплин — квантовой химии, спектроскопии, теории люминесценции и химической кинетики, а также появлению новых методов исследования. В свою очередь, фотохимические методы все шире используются в химии для исследования механизмов реакций, что позволяет более глубоко проникнуть в сущность элементарного химического акта. Фотохимические процессы находят все более широкое практическое применение в различных областях науки и техники, в частности, для записи и переработки информации, для синтетических целей, для создания, модификации и стабилизации полимерных материалов, преобразования световой энергии в химическую.

Фотохимические реакции являются, как правило, сложными многостадийными процессами, начинающимися с поглощения молекулами фотонов. Химические превращения электронно-возбужденных молекул, образующихся при поглощении фотонов, являются первичным и важнейшим этапом фотохимического процесса. Чтобы понять природу и закономерности фотохимических реакций, необходимо знать, какими химическими свойствами обладают возбужденные молекулы, поэтому центральным разделом фотохимии является химия электронно-возбужденных молекул. Последние могут образовываться не только под действием света, но и в радиационно-химических и хемилюминесцентных процессах, в низкотемпературной плазме.

Возбужденные электронные состояния молекул отличаются от основного электронного состояния не только наличием избыточной энергии, но и иной электронной структурой, геометрией и химическими свойствами. Поэтому при возбуждении молекул может происходить не только количественное, но и качественное изменение химического поведения. Многие существующие понятия и представления химии являются достаточно общими, и их можно с успехом применить к возбужденным молекулам.

Фотохимия простых молекул внесла большой вклад в станов-

ление основ современной теории химических реакций на заре развития химической кинетики. В свою очередь, успехи спектроскопии, теории люминесценции и квантовой химии сложных молекул, новые экспериментальные методы способствовали возникновению и развитию в последние десятилетия химии возбужденных молекул, сначала органических, а затем и координационных соединений. Стало возможным получать достаточно полную и прямую количественную информацию о свойствах и строении возбужденных молекул, об энергетике, константах скорости и механизмах процессов, протекающих в возбужденных состояниях.

Важной особенностью реакций возбужденных молекул является наличие конкурирующих очень быстрых физических процессов потери энергии электронного возбуждения, константы скорости которых могут превышать 10^{10} c^{-1}. Из-за этого реакционная способность возбужденных молекул определяется не только величиной констант скорости их химических реакций, но и соотношением скоростей реакций и конкурирующих процессов деградации энергии. При взаимодействии возбужденных молекул с реагентами, помимо процессов деградации энергии, присущих изолированным возбужденным молекулам, появляются новые, часто весьма эффективные пути деградации энергии в реакционном комплексе, получившие название индуцированной дезактивации и обусловленные появлением дополнительных степеней свободы в системе.

Существует два принципиально различных типа реакций возбужденных молекул. Один — при котором энергия электронного возбуждения в элементарном акте сохраняется, в процессе реакции система остается на потенциальной поверхности возбужденного электронного состояния и первичный продукт реакции образуется возбужденным — называется адиабатическим. Другой — диабатический; электронное возбуждение в первичном элементарном акте теряется, система в процессе реакции переходит с потенциальной поверхности возбужденного состояния на потенциальную поверхность основного состояния и первичный продукт образуется невозбужденным. Теория переходного состояния, на которой основано большинство используемых в органической химии концепций реакционной способности молекул в термических реакциях, применима строго лишь к адиабатическим реакциям. Теория диабатических реакций и теория безызлучательных процессов для сложных органических молекул пока еще недостаточно развиты.

Важным этапом в развитии фотохимии стало количественное исследование кинетики реакций и свойств возбужденных молекул. Даже простое рассмотрение энергетики первичных реакций возбужденных молекул, взаимосвязи констант скоростей с энергетикой и некоторых общих принципов, определяющих протекание реакций и родственных правилам отбора, используемым в спектроскопии, позволили глубже понять природу реакций возбужденных молекул, количественно анализировать механизмы реакций и приближенно предсказывать их константы скорости.

В данном обзоре рассмотрен количественный анализ кинетики и механизмов фотохимических реакций на примере некоторых типичных реакций органических молекул.

СОДЕРЖАНИЕ

2.1. ВОЗБУЖДЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Возбужденные электронные состояния молекул получаются в результате перехода электрона с одной из занятых молекулярных или атомных орбиталей на более высокоэнергетическую свободную орбиталь. При этом изменяются электронная структура и физико-химические свойства молекул.

Возбужденные состояния органических молекул обычно обозначают, указывая молекулярные орбитали, содержащие неспаренные электроны. Нижние возбужденные состояния предельных и непредельных углеводородов образуются в результате перехода электрона со связывающей σ- или π-орбитали на разрыхляющую σ^*- или π^*-орбиталь, т. е. относятся к типу σ,σ^* или π,π^*. При наличии в молекуле гетероатомов с неподеленной парой электронов, расположенной на ортогональной π-системе n-орбитали или на сопряженной с π-системой l-орбитали, возникают $n\pi^*$ и $l\pi^*$-возбужденные состояния. Для количественного описания электронной структуры и энергий возбужденных состояний необходимо записывать волновые функции этих состояний в виде комбинаций по крайней мере нескольких электронных конфигураций.

Электронная структура сильно зависит от мультиплетности состояния, т. е. от взаимной ориентации спинов неспаренных электронов. Согласно принципу Паули полная волновая функция молекулы является антисимметричной, т. е. меняет знак при перестановке координат двух электронов. Синглетные состояния, в которых спины неспаренных электронов антипараллельны, имеют антисимметричную спиновую и симметричную простран-

ственную волновые функции. Триплетные состояния, в которых спины параллельны, имеют симметричную спиновую и антисимметричную пространственную волновые функции. Вследствие электростатического отталкивания электронов энергия состояния с симметричной пространственной волновой функцией (синглетного) выше энергии состояния с аналогичной антисимметричной пространственной волновой функцией (триплетного). Различие электронной структуры и энергий возбужденного синглетного и триплетного состояний тем больше, чем сильнее взаимодействие между неспаренными электронами. Так, разность энергий $^1(\pi,\pi^*)$- и $^3(\pi,\pi^*)$-состояний, в которых оба неспаренных электрона находятся на молекулярных орбиталях, образованных из одних и тех же атомных орбиталей, обычно лежит в пределах 0,5—1,5 эВ (или 50—150 кДж/моль), а для $^1(n,\pi^*)$- и $^3(n,\pi^*)$-состояний, где неспаренные электроны расположены на ортогональных орбиталях, эта разность существенно меньше и составляет 0,2—0,4 эВ (или 20—40 кДж/моль).

Изменение электронной структуры молекул при возбуждении вызывает изменение длин и частот колебаний связей, поляризуемости, дипольных моментов, геометрии молекул. Спектральные методы позволяют достаточно точно определять свойства возбужденных состояний, несмотря на их малые времена жизни. Для примера в табл. 2.1 приведены дипольные моменты ряда типичных представителей различных классов органических молекул в основном и возбужденном состояниях, которые наглядно отражают характер перераспределения электронной плотности при возбуждении. Наиболее изучены относительно устойчивые возбужденные состояния ненасыщенных соединений, особенно сопряженных, которые поглощают свет в не очень коротковолновой области и многие из которых люминесцируют, что служит важным дополнительным источником информации.

Таблица 2.1. Дипольные моменты (в Кл·м) некоторых молекул в основном и нижнем возбужденном синглетном состояниях (δ — угол между μ и μ)* [1, 2]

Соединение	$\mu\cdot10^{30}$	$\mu^*\cdot10^{30}$
Нафталин	0	0
Азулен	3,7	2,7 (δ=180°)
Анизол	4,7	8
Анилин	5,3	20
n-Нитроанилин	20	47
n-Циано-N,N-диметил-анилин		
планарная форма	25	37
скрученная форма	2,3	54
Формальдегид	7,7	5,3
Ацетон	9	4,7
Пиримидин	7	1,7 (δ=180°)
Пиридазин	13	3,7

В молекулах альтернантных* полисопряженных непредельных углеводородов эффективные заряды атомов углерода в основном и в возбужденных π,π^*-состояниях в первом приближении равны нулю, а порядки связей при возбуждении существенно изменяются. У симметричных молекул альтернантных ароматических углеводородов дипольные моменты равны нулю и в основном и в возбужденных состояниях, а поляризуемость при возбуждении возрастает в несколько раз.

У неальтернантных углеводородов эффективные заряды атомов отличны от нуля и сильно изменяются при возбуждении. Например, направление дипольного момента азулена изменяется при возбуждении на противоположное. В основном состоянии пятичленное кольцо молекулы азулена несет отрицательный, а семичленное — положительный заряд; при возбуждении электронная плотность перераспределяется таким образом, что пятичленное кольцо оказывается заряженным положительно, а семичленное — отрицательно.

В ароматических молекулах с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями при возбуждении значительно увеличивается степень переноса заряда между заместителем и ароматическим ядром, что приводит к существенному возрастанию дипольных моментов (см. табл. 2.1). На определенных атомах ароматического ядра при этом появляются соответственно отрицательные или положительные заряды. Весьма примечательно, что эти заряды в основном и возбужденных состояниях распределены по атомам ядра по-разному. Это наглядно видно из рассмотрения диаграммы распределения эффективных зарядов атомов в основном (внизу) и возбужденном (вверху) состояниях бензильного катиона и аниона (в приближении Хюккеля) [3]:

+0,25 +0,25 +0,25 +0,25 +0,58 | −0,25 −0,25 −0,25 −0,25 −0,58

+0,14 +0,14 +0,14 | −0,14 −0,14 −0,14

В основном состоянии этих ионов заряд делокализован между бензильным α-атомом углерода и *о*- и *п*-атомами ароматиче-

* В квантовой химии альтернантными называют такие полисопряженные системы, где четные (по порядку расположения в цепи) атомы непосредственно связаны только с нечетными. В неальтернантных циклических системах имеется хотя бы одна пара четных или нечетных атомов, связанных между собой химической связью. Примерами альтернантных систем могут служить ациклические полисопряженные соединения и ароматические соединения, примерами неальтернантных — азулен и пентален.

ского ядра, в возбужденном — только между *о*- и *м*-атомами ядра. Сходная картина распределения зарядов получается и при более точных расчетах различных молекул с донорными и акцепторными заместителями. Другими словами, при возбуждении происходит переход электрона с занятой орбитали, локализованной главным образом на заместителе, на свободную орбиталь, делокализованную главным образом по атомам ароматического ядра. Интересно отметить, что дипольные моменты возбужденных молекул возрастают пропорционально уменьшению потенциала ионизации заместителя [4].

В сопряженных молекулах, имеющих и электронодонорный и акцепторный заместители в соответствующих положениях, при возбуждении происходит почти полный перенос электрона по сопряженной системе от донора к акцептору с образованием внутримолекулярных состояний с переносом заряда (так называемых ПЗ-состояний), имеющих очень большие дипольные моменты. Так, дипольный момент *п*-нитроанилина при возбуждении возрастает с 20 до $47 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. В таких сопряженных системах верхняя занятая орбиталь локализована в основном на донорном заместителе, а низшая вакантная — на акцепторном.

Для некоторых из подобных систем (например, для *п*-цианодиметиланилина) недавно обнаружено образование весьма специфических возбужденных состояний ПЗ-типа [2]. Оказалось, что копланарная сопряженная система в возбужденном состоянии может превращаться путем нарушающего сопряжение поворота одного из заместителей в ортогональное положение в так называемое скрученное состояние с внутримолекулярным переносом заряда (СВПЗ-состояние):

в котором на донорном заместителе оказывается целый положительный заряд и неспаренный электрон, а отрицательный заряд и второй неспаренный электрон делокализованы по ароматическому ядру и акцепторному заместителю. В результате такой изомеризации возбужденного состояния в спектрах флуоресценции этих соединений при определенных условиях наблюдаются две полосы испускания: одна, относящаяся к плоскому возбужденному состоянию, вторая — к СВПЗ-состоянию. Даже для некоторых симметричных молекул без донорных и акцепторных заместителей, например, для 9,9'-диантрила, оказывается выгодным нарушение сопряжения и образование СВПЗ-состояний [5].

Совершенно иначе изменяются электронная плотность и дипольные моменты при возбуждении молекул с гетероатомами, у которых неподеленная пара электронов не сопряжена с π-системой, а ортогональна ей, как у карбонильных соединений, иминов, азинов, азагетероциклов и др. В отличие от углеводородов в гетероатомных сопряженных системах связывающие орбитали поляризованы таким образом, что наибольшая электронная плотность оказывается на гетероатоме, а разрыхляющие орбитали имеют обратную поляризацию. В результате при переходе электрона с несвязывающей орбитали гетероатома на π^*-орбиталь дипольный момент молекулы уменьшается, на гетероатоме оказывается неспаренный электрон, а второй неспаренный электрон делокализован по сопряженной системе.

Важную роль в фотохимии играют возбужденные молекулярные комплексы. Они могут образовываться либо при взаимодействии возбужденных молекул с реагентами, либо возбуждением основного состояния молекулярных комплексов. Возбужденные комплексы, основное состояние которых неустойчиво, называют эксиплексами. Следует отметить, что термин эксиплекс часто используют в более широком смысле, имея в виду вообще возбужденные молекулярные комплексы, поскольку для свойств эксиплекса несущественно, устойчиво его основное состояние или нет. В литературе (и здесь в обзоре) чаще всего под эксиплексами подразумевают возбужденные комплексы с переносом заряда. В эксиплексах сравнительно слабых доноров и акцепторов электрона степень переноса электрона в отличие от такового в основном состоянии комплексов с переносом заряда (КПЗ), приближается к единице. Такие эксиплексы представляют собой, по сути, контактные ион-радикальные пары (это хорошо видно из их спектров поглощения, которые близки к сумме спектров соответствующих ион-радикалов) и обладают большими дипольными моментами [около $(35—40) \cdot 10^{-30}$ Кл·м]. Эксиплексы в полярных растворителях могут превращаться в сольватно-разделенные ион-радикальные пары, которые могут претерпевать дальнейшие превращения: интеркомбинационную конверсию, рекомбинацию в исходные реагенты, диссоциацию на свободные ион-радикалы [47]. Известны также эксиплексы с малым переносом заряда, в которых природа связи аналогична с наблюдаемой в слабых КПЗ.

Связь между компонентами комплекса в возбужденном состоянии может обеспечиваться не только кулоновским взаимодействием противоионов, но и делокализацией возбуждения, если энергии возбуждения компонентов комплексов одинаковы или близки. Такая связь характерна для возбужденных комплексов, образованных из двух молекул ароматических углеводородов, — эксимеров. Их дипольные моменты равны нулю.

2.2. ЭНЕРГЕТИКА РЕАКЦИЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Возбужденные молекулы с позиций классической термодинамики находятся в неравновесном состоянии. Тем не менее к ним во многих случаях можно весьма успешно применять понятия химической термодинамики, учитывая, что их термализация в конденсированной фазе протекает за пикосекунды (10^{-12} с) — время существенно меньшее времени их жизни. Обычные экспериментальные методы химической термодинамики, естественно, непригодны для определения термодинамических функций короткоживущих возбужденных молекул. Важное значение для развития фотохимии имело приложение Фёрстером [6] термодинамического метода циклов к возбужденным электронным состояниям молекул, позволившее находить термодинамические параметры первичных фотохимических реакций, исходя из спектральных данных и термодинамических функций основного электронного состояния.

Обычно полагают, что энтропия мало изменяется при переходе из основного состояния в возбужденное синглетное. Для триплетных состояний при оценке изменения энтропии необходимо учитывать статистический фактор, равный трем. Сравнение констант равновесия некоторых реакций возбужденных молекул, определенных кинетическими методами и рассчитанных методом циклов, показывает, что эти предположения достаточно точно подтверждаются.

Энтальпия H и энергия Гиббса G при возбуждении увеличиваются на энергию возбуждения E^*:

$$H^* = H + E^* \tag{1}$$

$$G^* = G + E^* \tag{2}$$

Таким путем рассчитывают энтальпии образования возбужденных молекул и их реакций (рис. 2.1). Первичный продукт реакции может образовываться либо в возбужденном состоянии, либо в основном состоянии (такие реакции соответственно называют адиабатическими и диабатическими). В первом случае выражение для изменения энергии в реакции возбужденных молекул включает разность энергий возбуждения исходного вещества E^* и первичного продукта $E^{*\prime}$:

$$\Delta H^* = \Delta H - (E^* - E^{*\prime}) \tag{3}$$

Во втором случае — только E^*. Например, многие протолитические реакции возбужденных молекул протекают адиабатически, и константы кислотности возбужденных молекул K_a^* вычисляют из констант кислотности основного состояния K_a и энергии возбуждения кислоты E^* и сопряженного основания $E^{*\prime}$:

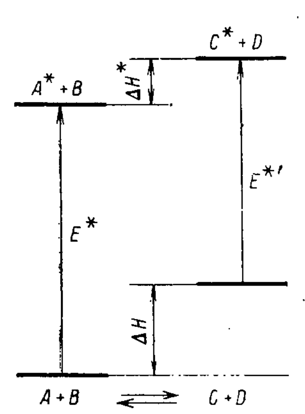


Рис. 2.1. Цикл Фёрстера для определения энтальпии реакций возбужденных молекул.

$$pK_a^* = -\lg K_a^* = \Delta G^*/2{,}3RT \approx pK_a - (E^* - E^{*\prime})/2{,}3RT \tag{4}$$

В зависимости от структуры соединения энергия возбуждения кислоты может быть больше или меньше, чем сопряженного основания, и кислотность при возбуждении может соответственно увеличиваться или уменьшаться.

При реакциях отщепления или присоединения электрона к возбужденным и невозбужденным молекулам получаются одни и те же электронные состояния ион-радикалов, поэтому потенциал ионизации I_e при возбуждении молекул всегда уменьшается на энергию возбуждения:

$$I_e^* = I_e - E^* \tag{5}$$

а сродство к электрону A_e возрастает на E^*:

$$A_e^* = A_e + E^* \tag{6}$$

Для конденсированной фазы вместо потенциалов ионизации и сродства к электрону используют электрохимические потенциалы, учитывающие весьма существенный эффект сольватации заряженных частиц:

$$E_0\,(M^+/M^*) = E_0\,(M^+/M) - E^* \tag{7}$$

$$E_0\,(M^*/M^-) = E_0\,(M/M^-) + E^* \tag{8}$$

Аналогичным образом могут быть вычислены термодинамические параметры и для всех других типов реакций возбужденных молекул.

Весьма характерно, что при возбуждении молекул возрастают как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства (это понятно, поскольку при возбуждении молекулы электрон перемещается на разрыхленную орбиталь, освобождая место на связывающей или несвязывающей орбитали).

В табл. 2.2 — 2.4 приведены примеры изменения окислительно-восстановительных, кислотно-основных свойств и энергий

Таблица 2.2. Редокс-потенциалы E_0 некоторых ароматических соединений в основном S_0, возбужденном синглетном S_1 и триплетном T_1 состояниях (в вольтах относительно стандартного каломельного электрода)

Соединение	Растворитель	E_0, В		
		S_0	S_1	T_1
Бензол (окисл.)	АН	2,30	—2,35	—0,91
Нафталин (окисл.)	АН	1,34	—2,58	—1,29
(восст.)	ДМФ	—1,91	2,01	0,72
Антрацен (окисл.)	АН	1,09	—2,19	—1,43
(восст.)	ДМФ	—1,98	1,30	0,13

Примечание. Приведены потенциалы полуволн полярографического окисления и восстановления, взятые и рассчитанные из данных [53, 54]. Растворители: АН — ацетонитрил, ДМФ — диметилформамид.

Таблица 2.3. Константы кислотности pK_a некоторых ароматических соединений в основном S_0, возбужденном синглетном S_1 и триплетном T_1 состояниях [8, 43]

Соединение	pK_a		
	S_0	S_1	T_1
2-Нафтол	9,5	3,0	8,1
2-Нафтиламин·H+	4,1	—2,0	3,3
2-Нафтойная кислота	4,2	6,6	4,0
Ацетофенон·H+	—6	1	
Акридин·H+	5,5	10,6	5,6
Нафталин·H+	—4,0*	14,5*	—0,4*
Азулен·H+	—0,9	2	
1,1-Дифенилэтилен·H+	—4*	26*	5*
Толуол		—29**	
Кислоты Льюиса			
Нафталин		—19**	
1,1-Дифенилэтилен		—24**	

* В шкале функции кислотности Гаммета.
** Изменение pK_a при переходе в возбужденное состояние.

Таблица 2.4. Энергии диссоциации связей $E_{дис}$ в некоторых ароматических молекулах в основном S_0, возбужденном синглетном S_1 и триплетном T_1 состояниях

Реакция	Электронное состояние продукта	$E_{дис}$, кДж/моль		
		S_0	S_1	T_1
$C_6H_5Br \rightarrow \dot{C}_6H_5 + Br$	$^2A_2$ $^2B_2$	328	—120 106	60
$C_6H_5CH_2Cl \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + Cl$	$^2B_2$	291	—150 110	—
$C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + H$	$^2A_2$ $^2B_2$	356	—87 171	10
$C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5\dot{N}H + H$	$^2A_2$ $^2B_2$	330	—35 265	43

связей при возбуждении молекул. Видно, что эти изменения весьма велики. Именно благодаря такому сильному возрастанию реакционной способности оказывается возможным протекание фотохимических реакций за время жизни возбужденных молекул.

Интересно отметить, что для возбужденных молекул ароматических углеводородов характерна нивелировка потенциалов ионизации. Так, в ряду полиаценов: бензол — нафталин — антрацен — тетрацен потенциалы ионизации уменьшаются с 9,2 до 6,9 эВ. В возбужденных синглетных и триплетных состояниях молекул этих углеводородов они изменяются соответственно

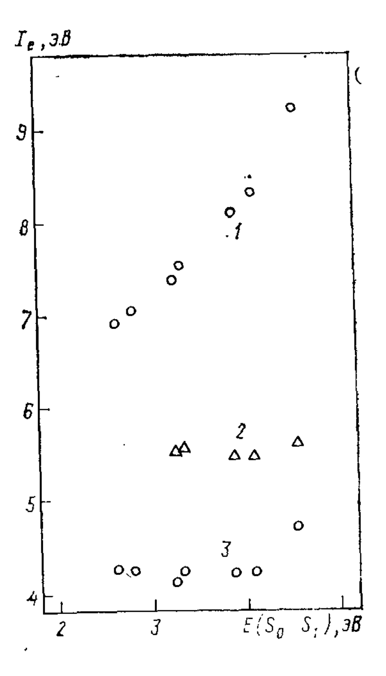


Рис. 2.2. Потенциалы ионизации ароматических углеводородов в основном (*1*), триплетном (*2*) и возбужденном синглетном (*3*) состояниях. По оси абсцисс отложена энергия нижнего возбужденного синглетного состояния.

в пределах 4,6—4,1 и 5,6—5,4 эВ. Такая нивелировка происходит из-за того, что у ароматических углеводородов наблюдается пропорциональность энергии возбуждения потенциалам ионизации. Аналогичная нивелировка характерна и для сродства к электрону возбужденных молекул ароматических углеводородов (рис. 2.2).

Кислотность синглетных возбужденных состояний увеличивается для тех соединений, у которых отщепляющийся протон находится в α-положении к ароматической системе [7, 8]: ArOH, ArNHR, $Ar\overset{+}{N}HR_2$, ArSH — и уменьшается для соединений, у которых отщепляющийся протон находится в β-положении или соединен непосредственно с гетероатомами ароматической системы:

$ArC(=O)OH$, $ArC(R)=\overset{+}{O}H$, $ArC(R)=NH$, акридиний (^+NH)

Соответственно основность ароматических аминов уменьшается при возбуждении. Как известно, в ариламинах уже в основном электронном состоянии проявляется достаточно сильное взаимодействие неподеленной пары электронов атома азота с ароматической системой, которое может быть описано как небольшой вклад состояния с переносом заряда и проявляется в наличии заметного дипольного момента у ариламинов и понижении их основности по сравнению с алифатическими аминами. При возбуждении степень переноса заряда резко увеличивается, приводя к существенному уменьшению электронной плотности на атоме азота и увеличении ее на ароматической системе. При этом дипольный момент сильно возрастает, основность атома азота сильно уменьшается, а основность ароматического ядра увеличивается.

Напротив, основность атомов кислорода и азота ароматических карбонильных соединений, шиффовых оснований, гете-

роциклических оснований увеличивается при возбуждении за счет повышения электронной плотности на этих гетероатомах.

Влияние заместителей в ароматическом ядре на константы кислотной диссоциации возбужденных молекул удается описать, пользуясь правилом Гаммета.

2.3. ПРОЦЕССЫ ДЕГРАДАЦИИ ЭНЕРГИИ

В фотохимии встречается несколько различных видов деградации энергии возбуждения, которые сопровождают реакции возбужденных молекул или конкурируют с ними. Первый вид — это релаксация электронно- и колебательно-возбужденного состояния (так называемого франк-кондоновского), образующегося первоначально в результате поглощения фотона молекулой, в термализованное (равновесное) возбужденное электронное состояние, из которого протекают флуоресценция, внутренняя и интеркомбинационная конверсия, фотохимические реакции.

Из-за различия равновесных расстояний между атомами и геометрии молекулы в основном и возбужденном электронном состояниях при поглощении фотонов первоначально образуется электронно- и колебательно-возбужденное состояние (вибронное состояние). При этом избирательно возбуждаются только те виды колебаний, которым соответствует изменение равновесной конфигурации молекулы при возбуждении и которые проявляются в спектрах поглощения. Внутримолекулярная и межмолекулярная релаксация приводят к потере избыточной колебательной энергии (термализации). В конденсированной фазе такая релаксация протекает за 10^{-12}—10^{-11} с.

Для сложных молекул, где неприменимо приближение Борна — Оппенгеймера и невозможно разделить электронное и колебательные движения, наблюдаются более сложные виды релаксации, когда одновременно происходит изменение и координат ядер, и электронной структуры молекулы. Это приводит к различию энергий 0,0-переходов в спектрах поглощения и испускания и может быть наглядно представлено в виде четырехуровневой схемы термов [9] (рис. 2.3). В такой схеме поглощению и испусканию соответствуют различные пары термов, а переход между этими парами соответствует электронно-колебательной релаксации в возбужденном и основном состояниях, которая протекает за пикосекунды и даже еще более короткие промежутки времени. Быстрые процессы релаксации приводят к уширению линий спектров поглощения и испускания.

В растворах имеется еще один вид релаксации, связанный с сольватацией возбужденных молекул. Вследствие изменения при возбуждении дипольных моментов, поляризуемости и других свойств молекул равновесная сольватация основного и воз-

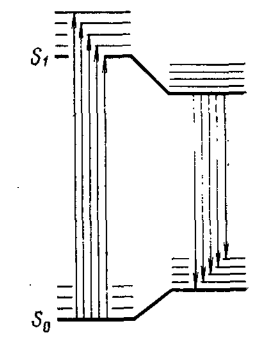


Рис. 2.3. **Четырехуровневая схема поглощения и испускания фотонов сложными молекулами.**

бужденного состояний различна. Изменение сольватации возбужденного состояния приводит к понижению его энергии и проявляется в сдвиге частот 0,0-переходов в спектрах поглощения и флуоресценции. Это явление широко используется для определения дипольных моментов возбужденных молекул из зависимости сольватационного сдвига от диэлектрической проницаемости и показателя преломления растворителя. Скорость реорганизации сольватной оболочки зависит от вязкости растворителя. В маловязких средах ($\eta \approx \approx 10^{-3}$ Па·с) время пересольватации составляет 10^{-10}—10^{-9} с, а в вязких растворах ($\eta \approx 0,1$ Па·с) может достигать 10^{-8} с и более и проявляться в постепенном изменении спектра испускания за время жизни возбужденного состояния [10].

Франк-кондоновское и термализованное (релаксированное) состояние различаются не только энергией, но и своими свойствами. Избыток колебательной энергии, сосредоточенной на определенных связях, неравновесная электронная структура и сольватация приводят к тому, что некоторые фотохимические реакции и фотофизические процессы протекают из франк-кондоновского, а не из релаксационного состояния, несмотря на чрезвычайно короткое время его существования. Таким образом, есть ряд исключений из правила Каши, утверждающего, что фотохимические реакции протекают из самых нижних возбужденных электронных состояний молекул. Исключением из этого правила является и фотоионизация, которая конкурирует с образованием возбужденных состояний молекул при поглощении света.

До последнего времени процессам из нерелаксированных состояний уделялось мало внимания. Теперь известны процессы внутренней и интеркомбинационной конверсии из франк-кондоновского состояния, конкурирующие с его релаксацией во флуоресцентное состояние и уменьшающие квантовый выход флуоресцентного состояния. Примером реакции, протекающей из нерелаксированного состояния, может служить фотоизомеризация лактона родамина С в цвиттер-ион [11,12]. В спектрах флуоресценции лактона в растворителях средней полярности наблюдаются две полосы испускания при 490 и 560 нм. Коротковолновая полоса относится к флуоресцентному состоянию лактона, а длинноволновая — к испусканию цвиттер-иона. Исследование кинетики флуоресценции показало, что оба возбужденных состояния образуются одновременно, причем лактон во флуоресцентном состоянии не превращается в цвиттер-ион. Таким образом, возбужденное состояние цвиттер-иона образуется непосредственно

при фотовозбуждении через франк-кондоновское состояние лактона:

франк-кондоновское состояние

$h\nu$

(9)

Второй вид процессов деградации энергии — внутренняя и интеркомбинационная конверсия, протекающие из нижнего возбужденного синглетного и триплетного состояний и конкурирующие с фотохимическими реакциями из этих состояний. Внутренняя и интеркомбинационная конверсия весьма подробно изучены и рассмотрены во многих книгах, посвященных люминесценции [13, 14]. Учет этих процессов в кинетике фотохимических реакций весьма прост и основан на обычном методе конкурирующих процессов. Так, выражения для квантовых выходов мономолекулярной и бимолекулярной фотохимических реакций, протекающих из возбужденного синглетного состояния, имеют вид

$$\Phi_р = k_р/(k_ф + k_{вк} + k_{икк} + k_р) \qquad (10)$$

$$\Phi_р = k_р[X]/(k_ф + k_{вк} + k_{икк} + k_р[X]) \qquad (11)$$

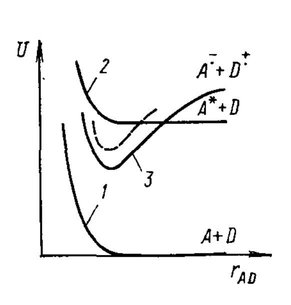
где $k_р$, $k_ф$, $k_{вк}$, $k_{икк}$ — константы скорости реакции, флуоресценции, внутренней и интеркомбинационной конверсии соответственно; [X] — концентрация реагента.

Третий вид деградации энергии — это процессы, индуцированные межмолекулярным взаимодействием. Они играют особенно важную роль в фотохимических реакциях, поскольку их механизм часто связан с механизмом химической реакции.

Наиболее давно известны спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий. Так, в присутствии парамагнитных веществ и соединений, содержащих тяжелые атомы, повышается вероятность излучательных и безызлучательных интеркомбинационных переходов, что проявляется в значительном увеличении интенсивности поглощения в области перехода $S_0 \longrightarrow T_1$, в возрастании константы скорости испускания фосфоресценции и сокращении времени жизни возбужденных синглетных и триплетных состояний. Эти эффекты связывают с усилением спин-орбитального взаимодействия в контактных комплексах или комплексах с переносом заряда.

При реакциях возбужденных молекул со многими реагентами квантовый выход образования первичного продукта реакции даже в случае очень быстрых реакций фотопереноса протона и электрона, как правило, существенно меньше квантового выхода тушения (дезактивации) возбужденных молекул. Это объясняется наличием конкурирующих с реакцией процессов деградации энергии в реактивном комплексе, которые называют индуцированной дезактивацией [15]. Природа этих процессов может быть различной. При образовании реактивного комплекса может резко ускоряться внутренняя или интеркомбинационная конверсия вследствие появления новых степеней свободы, выступающих в качестве акцептирующих или промотирующих мод. Возрастание констант скорости внутренней или интеркомбинационной конверсии наблюдалось для многих эксиплексов типа переноса заряда и возбужденных комплексов с водородной связью [8, 15]. Особенно резкое усиление процессов деградации энергии при комплексообразовании характерно для соединений, обладающих определенными структурными особенностями. Так, третичные амины образуют хорошо флуоресцирующие эксиплексы с возбужденными молекулами многих ароматических углеводородов и их производных. В то же время вторичные и первичные амины не дают эксиплексов, хотя эффективно тушат флуоресценцию, а квантовый выход необратимых фотореакций при этом мал. Таким образом, наличие ионогенного протона у донора электрона приводит к эффективной деградации энергии электронного возбуждения.

Для объяснения причин индуцированной деградации энергии в реактивном комплексе, связанной с определенными структурными особенностями реагирующих молекул, предложена модель, основанная на рассмотрении потенциальных поверхностей системы [16]. В упомянутом примере эксиплексов вторичных и первичных аминов в катион-радикальном фрагменте возбужденного состояния с переносом заряда, возникающего при переносе электрона, энергия диссоциации связи N—H очень мала, или даже отрицательна, тогда как в основном состоянии молекул энергия диссоциации этой связи достаточно велика. В результате этого при образовании реактивного комплекса потенциальные поверхности (рис. 2.4) состояний с переносом заряда (3) и основного (1) сближаются и разность их энергий существенно уменьшается, что приводит к сильному ускорению внутренней конверсии. При этом внутренняя конверсия может успешно конкурировать с термализацией состояния с переносом заряда, вызывая снижение выхода флуоресцентного состояния эксиплекса, и с излучательной дезактивацией эксиплекса, вызывая уменьшение его времени жизни.



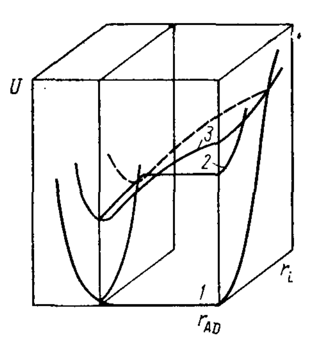


Рис. 2.4. Поверхности потенциальной энергии для процессов образования эксиплексов и индуцированной деградации энергии возбуждения (r_{AD} — расстояние между A и D; r_i — внутренняя координата A или D):

1 — основное состояние; 2 — локально возбужденное состояние; 3 — состояние с переносом заряда.

Аналогичная модель количественно рассмотрена для взаимодействия возбужденных атомов с двухатомными молекулами — тушения возбуждения атомов натрия молекулами азота [17]. Понять причины аномального сечения тушения — вероятности неадиабатического перехода, сопровождающегося превращением энергии электронного возбуждения в колебательную, удалось, приняв во внимание наряду с термами возбужденного $Na(^2P)+N_2(^1\Sigma^+_g)$ и основного $Na(^2S)+N_2(^1\Sigma^+_g)$ состояний еще и ионный терм $Na^+ + N_2^-(^2\Sigma^+_u)$. Молекула азота играет роль акцептора электрона, причем важно, что энергия связи N—N в анион-радикале N_2 гораздо меньше, чем в молекуле N_2. Благодаря наличию ионного терма сильно возрастает взаимодействие возбужденного и основного состояний в области малых расстояний между Na и N_2. В результате при столкновении возбужденных атомов натрия с молекулами азота траектория системы переходит с терма возбужденного состояния сначала на ионный терм и далее на терм основного состояния, не обязательно попадая в потенциальный минимум ионного терма, т. е. не приводя к образованию метастабильного комплекса.

Таким образом, для протекания процессов деградации энергии в реактивном комплексе необходимо, чтобы происходило настолько сильное изменение энергии какой-либо связи, которое обеспечивало бы сближение или пересечение потенциальных поверхностей. При этом важно, чтобы для диссоциации данной связи не требовалось слишком большой энергии активации. Так, известны многочисленные хорошо флуоресцирующие эксиплексы цианоароматических соединений, хотя их анион-радикалы нестабильны и диссоциируют на арильные радикалы и цианид-анионы. Дело в том, что для диссоциации связи C—C в анион-радикале необходима значительная энергия активации в отличие от диссоциации связей ионогенных протонов с гетероатомами. Процессы индуцированной деградации энергии в реактивных комплексах играют очень важную роль в фотопроцессах, ограничивая квантовый выход многих фотореакций.

К тому же типу процессов деградации энергии относятся внутриклеточная рекомбинация пар радикалов, образующихся в качестве первичного продукта реакции, и другие процессы регенерации реагентов в основном состоянии из нестабильных промежуточных продуктов (радикалов, ионов, изомеров), которые успевают лишь частично превращаться в более стабильные продукты реакции. Внутриклеточная рекомбинация радикальных пар теперь успешно изучается методом динамической поляризации ядер [18] и лазерного импульсного фотолиза. Вследствие спинового запрета переход из триплетного состояния радикальной пары или другого интермедиата в основное состояние исходных реагентов имеет малую скорость. По этой причине образование продуктов реакции из триплетных состояний часто происходит с более высоким выходом, чем из возбужденных синглетных, несмотря на существенно более высокую реактивность последних (а вовсе не из-за большей продолжительности жизни триплетных состояний, как это иногда утверждают).

И наконец, четвертый вид процессов деградации энергии при фотохимических реакциях — диабатический переход с потенциальной поверхности возбужденного электронного состояния реагентов на поверхность основного состояния продуктов реакции. Он приводит к тому, что во многих фотореакциях потеря электронного возбуждения происходит в самом элементарном акте реакции и первичные продукты образуются непосредственно в основном электронном состоянии. Механизм этого явления тесно связан с предыдущим типом процессов деградации энергии. Дело в том, что в сложных молекулярных системах потенциальные поверхности основного и возбужденных состояний часто сближаются и переходят одна в другую при движении вдоль различных координат. В результате на потенциальных поверхностях возбужденных состояний образуются своеобразные воронки, по которым система переходит на нижележащие потенциальные поверхности [19]. При этом в зависимости от относительного расположения воронки и соответствующей ей возвышенности на потенциальной поверхности основного состояния система может попадать преимущественно в долину продуктов реакции или исходных реагентов. Небольшие вариации формы потенциальной поверхности таким путем могут оказывать очень сильное влияние на выходы продуктов реакции.

Адиабатически — с образованием возбужденных электронных состояний продуктов — протекают в основном протолитические реакции (перенос протона между гетероатомами) и реакции фотопереноса электрона, приводящие к образованию экси-

плексов. Оба типа реакций, как предполагается, протекают по туннельному механизму и лимитируются в основном диффузией и релаксацией среды.

Недавно стали известны адиабатические реакции, протекающие в возбужденном синглетном состоянии и вызванные разрывом связей у атомов углерода. Однако они являются скорее исключением, чем правилом. Обычно реакции разрыва и образования связей у атомов углерода требуют существенной энергии активации, даже если они сильно экзоэнергетические. Причина в том, что для протекания реакции у атомов, не имеющих неподеленных пар электронов, необходима существенная предварительная локализация электронов на реактивном центре, требующая затраты энергии. Примерами адиабатических фотореакций у атома углерода могут служить фотоизомеризация лейколактона родамина С в цвиттер-ион и фотодиссоциация N-метил-9-фенил-9-цианоакридана [20]:

CH_3 ... $\xrightarrow{h\nu}$ ... ^{1*} $+ CN^-$

В последнем случае наблюдается параллельное протекание адиабатической (в метаноле $\Phi=0{,}06$) и диабатической ($\Phi=0{,}1$) диссоциации.

Вследствие спинового запрета многие реакции в триплетном состоянии протекают адиабатически. Так, при отрыве атомов водорода триплетными молекулами кетонов образуются триплетные радикальные пары [21].

При рассмотрении реакционной способности возбужденных молекул чрезвычайно важно учитывать все виды процессов деградации энергии.

2.4. ФОТОПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА

Электронное донорно-акцепторное взаимодействие играет особую роль в фотохимии. При возбуждении наиболее сильно изменяются электронодонорные и акцепторные свойства молекул: как уже отмечалось, потенциал ионизации уменьшается на энергию возбуждения, а сродство к электрону возрастает на то же значение. Обменные взаимодействия между молекулами проявляются на расстоянии до 1 нм, что существенно превышает сумму их кинетических радиусов. Процессы фотопереноса электрона являются ключевыми стадиями многих фотохимических реакций органических и координационных соединений, фотосенсибилизации, биологического фотосинтеза, разрабатываемых в настоящее время методом преобразования световой энергии в химическую.

Рис. 2.5. Схема процессов фотопереноса электрона (I_e — потенциал ионизации; E^* — энергия возбуждения):

1 — прямая фотоионизация; *2* — реакция возбужденной молекулы с акцептором электрона; *3* — фотовозбуждение комплекса с переносом заряда.

Перенос электрона при возбуждении светом может происходить тремя различными путями (рис. 2.5).

1. Прямая фотоионизация молекулы D с образованием свободного или сольватированного электрона и последующим захватом его другими молекулами среды.

2. Реакция возбужденной молекулы D*, образовавшейся в результате поглощения фотона, с донором или акцептором электрона.

3. Перенос электрона непосредственно в акте поглощения фотона при возбуждении в полосе переноса заряда комплексов донорно-акцепторного типа DA.

Для прямой фотоионизации необходима энергия фотона, превышающая потенциал ионизации молекулы I_e. В конденсированной фазе эта энергия примерно на 2 эВ ниже, чем в газовой фазе, вследствие поляризации среды образующимися зарядами. Потенциалы ионизации большинства молекул значительно превышают энергии возбуждения нижних синглетных и триплетных состояний, поэтому с энергетической точки зрения прямая фотоионизации невыгодна и требует слишком коротковолнового света. Известны процессы ступенчатой двухквантовой фотоионизации, протекающие путем поглощения света возбужденными синглетными или триплетными состояниями [48, 49]. При этом для фотоионизации требуется два фотона существенно меньшей энергии, но необходима очень высокая интенсивность света, чтобы обеспечить достаточно высокую концентрацию возбужденных молекул.

Поглощение фотона в полосе переноса заряда комплексов, образованных в основном состоянии молекулами донора и акцептора электрона, непосредственно приводит к переносу электрона от одного компонента комплекса к другому. По существу, этот тип переноса электрона представляет собой возбуждение составной молекулы DA, связь в которой осуществляется за счет слабого переноса заряда (обычно менее 0,1—0,2 заряда электрона), в состояние с переносом заряда D^+A^- (где степень переноса заряда составляет 0,8—0,9). Наоборот, если основное состояние комплекса является высокополярным (как, например, в ион-радикальных комплексах), то при возбуждении происходит обратный перенос электрона, и получается малополярное возбужденное состояние. Необходимая для возбуждения в по-

лосе переноса заряда энергия фотона зависит от потенциала ионизации донора, сродства к электрону акцептора, зарядов молекул донора и акцептора и полярности растворителя [22—24]. Существуют следующие эмпирические соотношения [25] между энергией полосы переноса заряда и потенциалом ионизации донора электрона $I_e(D)$ и сродством к электрону акцептора $A_e(A)$ (в эВ):

$$A^0D^0 \quad h\nu = I_e(D) - A_e(A) - 3,2 \pm 0,2 \text{ (в газовой фазе)} \quad (12)$$

$$h\nu = I_e(D) - A_e(A) - 3,0 \pm 0.2 \text{ (в растворителях)} \quad (13)$$

$$A^0D^- \text{ или } A^+D^0 \quad h\nu = I_e(D) - A_e(A) + 1,2 \pm 0,1 \quad (14)$$

$$A^+D^- \quad h\nu = I_e[D] - A_e(A) + 5,4 \pm 0,4 \quad (15)$$

Энергия, необходимая для фотопереноса электрона в комплексе из нейтральных молекул, на несколько электровольт ниже потенциала ионизации донора электрона. В случае комплексов с участием ионов следует иметь в виду, что в приведенных выше уравнениях для энергии перехода используются значения потенциалов ионизации и сродства к электрону для газовой фазы. Для заряженных частиц при переходе в конденсированную фазу энергии ионизации и присоединения электрона изменяются на энергию сольватации иона, что составляет несколько электронвольт. Поэтому фактически энергия переноса электрона в комплексе и в этих случаях меньше энергии фотоионизации донора. Образующиеся возбужденные состояния комплексов с переносом заряда могут быть стабильными (в таком случае наблюдается их люминесценция [26, 27]), диссоциировать на ион-радикалы либо радикалы в зависимости от заряда донора и акцептора или реагировать с другими компонентами среды, приводя к фотореакции.

Возбужденные синглетные и триплетные молекулы взаимодействуют со многими донорами и акцепторами электрона, в результате чего происходит образование эксиплексов в малополярных средах, ион-радикалов в полярных средах, продуктов фотовосстановления либо окисления или просто деградация энергии электронного возбуждения. Для протекания фотопереноса электрона необходимо, чтобы энергия возбуждения донора или акцептора превышала разность их редокс-потенциалов:

$$E^* \geqslant E_0(D/D^+) - E_0(A^-/A) \quad (16)$$

или, используя потенциал ионизации и сродство к электрону, имеем:

$$E^* \geqslant I_e(D) - A_e(A) - 4,3 \quad (17)$$

В жидких растворах реакции фотопереноса электрона состоят из диффузионной стадии и собственно переноса электрона:

$$A^* + D \rightleftarrows A\cdot D \rightleftarrows A^-D^+ \longrightarrow A^{\bar{\cdot}} + D^{\overset{+}{\cdot}} \text{ (или AD)} \quad (18)$$

В результате изоэнергетического переноса электрона в комплексе столкновения $A\cdot D$ образуется ион-радикальная пара A^-D^+ в неравновесной конфигурации ядер и неравновесном сольватном окружении (франк-кондоновском состоянии). Колебательная релаксация и релаксация сольватного окружения приводят, в зависимости от условий, к образованию эксиплекса, ион-радикалов или других продуктов.

Элементарный акт переноса электрона между молекулами согласно современным представлениям можно представить как изоэнергетический подбарьерный (туннельный) переход электрона от донора к акцептору [28]. В качестве координаты реакции при этом используют не положение электрона, а ядерные координаты взаимодействующих молекул и сольватного окружения. Скорость переноса электрона определяется как энергией активации (т. е. энергией изменения ядерной конфигурации, необходимого для выравнивания энергетических уровней электрона в исходном и конечном состояниях), так и вероятностью туннелирования электрона.

В замороженных растворах, где диффузия не маскирует кинетику элементарного процесса, удалось получить доказательства туннельного механизма фотопереноса электрона [29]. Гибель возбужденных молекул в присутствии акцепторов электрона в замороженных стеклообразных растворах описывается неэкспоненциальной зависимостью от времени из-за различия расстояний между молекулами донора и акцептора при случайном распределении их в растворе. Константа скорости туннелирования электрона экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния r между донором и акцептором:

$$k = \nu \exp(-2r/a) \quad (19)$$

где ν — частотный фактор; a — параметр, характеризующий затухание волновой функции электрона за пределами молекулы.

Кинетика гибели возбужденных молекул при этом выражается следующим образом:

$$N(t) = \int_0^\infty n(r) \exp\{-[k_0 + \nu \exp(-2r/a)]\, t\}\, dr \quad (20)$$

где $n(r)$ — функция распределения по расстояниям между донором и акцептором электрона; k_0 — константа скорости затухания флуоресценции свободных молекул флуорофора.

При равномерном распределении молекул в растворе $n(r) = 4\pi r^2[Q]N_A/1000$ (где $[Q]$ — концентрация тушителя; N_A — число Авогадро). После интегрирования получается следующее выражение для кинетики затухания флуоресценции [29]:

$$I(t) = I_0 \exp\{-k_0 t - \pi a^3 [Q]\, N_A [\ln(\nu t)]^3/6000\} \quad (21)$$

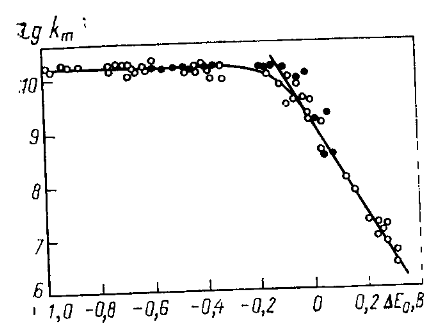


Рис. 2.6. Зависимость констант скорости тушения флуоресценции от разности редокс-потенциалов тушителя и возбужденных молекул. (Светлые кружки — для незаряженных молекул донора и акцептора электрона [30], темные кружки — тушение флуоресценции катионов N-метилакридиния и акридициння незаряженными донорами электрона [55].)

Экспериментальные данные о кинетике флуоресценции в присутствии тушителей в стеклообразных растворах хорошо описываются этим уравнением [29, 50]. Типичные значения: $a \approx 0{,}1$ нм, $\nu \approx 10^{14}$ с$^{-1}$. За время жизни возбужденных синглетных состояний (10—100 нс) возможно туннелирование электрона на 0,7—0,8 нм, т. е. донор и акцептор могут быть разделены одной-двумя молекулами растворителя. За время жизни триплетных состояний в твердой фазе (10^{-3}—10^{2} с) возможно туннелирование электрона на 1,3—1,8 нм. Таким образом, для фотопереноса электрона в твердой фазе нет необходимости в непосредственном контакте молекул донора и акцептора электрона.

Рем и Веллер проанализировали зависимость констант скорости взаимодействия возбужденных молекул с донорами или акцепторами электрона от их редокс-потенциалов [30]. Полученная зависимость констант скорости тушения ряда возбужденных ароматических молекул донорами электрона в ацетонитриле от разности ΔE_0 редокс-потенциалов возбужденной молекулы и тушителя изображена на рис. 2.6. Аналогичные зависимости были получены позднее другими авторами для тушения возбужденных синглетных и триплетных состояний самых различных соединений донорами и акцепторами электрона в различных растворителях. Такой характер зависимости $\lg k_т$ от ΔE_0 вытекает из рассмотрения кинетической схемы диффузионно-контролируемых реакций и свидетельствует о наличии корреляции между энергией активации стадии переноса электрона и ΔG реакции. Таким образом, корреляционные методы, столь успешно используемые в химии термических реакций, нашли применение и в фотохимии. Они позволяют предсказывать константы скорости реакций возбужденных молекул, исходя из термодинамических параметров основного электронного состояния и их спектральных свойств.

Энергия Гиббса переноса электрона выражается через разность редокс-потенциалов возбужденных молекул и тушителя в зависимости от того, является ли возбужденная молекула донором или акцептором электрона, следующим образом:

$$\Delta G/96{,}5 = E_0\,(D^*/D^+) - E_0\,(A^-/A) - C = \\ = E_0\,(D/D^+) - E^*\,(D) - E_0\,(A^-/A) - C = \Delta E_0^* - C \qquad (22)$$

или

$$\Delta G/96{,}5 = E_0\,(D/D^+) - E_0\,(A^-/A^*) - C = \\ = E_0\,(D/D^+) - E_0\,(A^-/A) - E^*\,(A) - C = \Delta E_0 - C \qquad (23)$$

где C — разность энергий кулоновского взаимодействия нонов в паре A^-D^+ и их сольватации.

Из кинетической схемы (18) следует, что эффективная константа скорости тушения равна

$$k_т = k_{диф}/(1 + k_{-днф}/k_p + k_{-диф}k_{-p}/k_p k') \qquad (24)$$

где $k_{диф}$ и $k_{-диф}$ — константы скорости прямой и обратной диффузии; k_p и k_{-p} — константы скорости прямого и обратного переноса электрона в комплексе столкновения; k' — константа скорости гибели ион-радикальной пары A^-D^+ в результате диссоциации или дезактивации.

Выразив константы скорости через энергии Гиббса, получим:

$$k_т = k_{диф}/\{1 + k_{-диф}\left[\exp\left(\Delta G_p^{\ne}/RT\right) + \exp\left(\Delta G_p/RT\right)\right]/k_p^{\circ}\} \qquad (25)$$

где $\Delta G_p^{\ne}$ и ΔG_p—энергии Гиббса активации и переноса электрона; $k^{\circ}_p \approx k'$— частотный фактор, определяемый (для реакций, сопровождающихся переносом заряда) временем диэлектрической релаксации растворнтеля.

Рем и Веллер [30] проанализировали экспериментальные данные, используя для определения $\Delta G^{\ne}_p$ эмпирическое выражение

$$\Delta G_p^{\ne} = \Delta G_p/2 + \sqrt{\left(\Delta G_0^{\ne}\right)^2 + (\Delta G_p/2)^2} \qquad (26)$$

где параметр $\Delta G_0^{\ne}$, соответствующий энергии Гиббса актнвации для изоэнергетической реакции, оказался равным ~10 кДж/моль, если положить $k_p^{\circ} = 10^{11}$ с$^{-1}$.

Экспериментальные значения констант скорости тушения флуоресценции самых различных соединений близки к диффузионным и не зависят от разности ΔE_0 редокс-потенциалов тушителя и возбужденной молекулы для экзоэнергетических реакций переноса электрона при $\Delta E_0 < -0{,}3$ В. При больших значениях ΔE_0 константы скорости тушения уменьшаются с ростом ΔE_0, причем соблюдается весьма хорошая линейная зависимость $\lg k_т$ от ΔE_0 с наклоном, равным 8,5 В$^{-1}$, что вдвое меньше теоретического значения 1/2,3 RT, соответствующего установлению равновесия на стадии переноса электрона. Это свидетельствует о том, что для возбужденных синглетных состояний молекул существенны только достаточно быстрые, не слишком эндоэнергетические реакции, для которых можно пренебречь последним членом в знаменателе уравнения (24). Тогда $k_p \approx k_{-днф}/(k_{диф}/k_т - 1)$, и получается следующее выражение, позволяющее просто вычислять $\Delta G^{\ne}_p$, исходя из значений констант скорости тушения $k_т$ и диффузии $k_{диф}$ и $k_{-диф}$:

$$\Delta G_p^{\ne} = 2{,}3RT\,\{\lg k_p^0 - \lg[k_{днф}/(k_{днф}k_т^{-1} - 1)]\} \qquad (27)$$

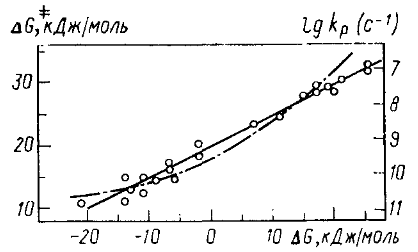


Рис. 2.7. **Зависимость энергии Гиббса активации от энергии Гиббса реакции переноса электрона. [Штрих-пунктирная кривая соответствует уравнению (26), пунктирная — линейному уравнению (28).]**

Как видно из рис. 2.7, зависимость $\Delta G^{\ddagger}_{\text{p}}$ от ΔG_{p} лучше описывается более простым линейным уравнением типа уравнения Бренстеда — Поляни:

$$\Delta G^{\ddagger}_{\text{p}} = \Delta G^{\ddagger}_{0} - \alpha\Delta G_{\text{p}} = (\Delta G^{\ddagger}_{0} - \alpha C) - \alpha\Delta E_0 \quad (28)$$

чем уравнением Веллера (26). Уравнение (28) удобнее для анализа экспериментальных данных, поскольку при его использовании не требуется знать энергию электростатического взаимодействия C, которая включается в эмпирическую постоянную $(\Delta G^{\ddagger}_0 - \alpha C)$. С помощью уравнения (28) можно анализировать зависимость констант тушения при варьировании лишь одного компонента реакции от свойств этого компонента, не зная редокс-потенциала другого компонента. Разумеется, линейное уравнение не имеет физического смысла при $\Delta G_{\text{p}} < -\Delta G^{\ddagger}_{\text{p}}/\alpha$ и при $\Delta G_{\text{p}} > \Delta G^{\ddagger}_0/\alpha$, но эти ограничения несущественны для короткоживущих возбужденных состояний, для которых реакции с $k_{\text{т}} < 10^6$ л/(моль·с) экспериментально не проявляются. Линейное корреляционное уравнение можно преобразовать так, что все параметры ($\Delta G^{\ddagger}_0$, C, k^0_{p}, $k_{-\text{диф}}$), которые можно считать приблизительно постоянными для различных типов соединений, войдут в состав эмпирической постоянной $A = \lg(k_{-\text{диф}}/k_{\text{p}}^0) + (\Delta G^{\ddagger}_0 + \alpha C)/2{,}3RT$. Тогда получается следующее выражение для зависимости $k_{\text{т}}$ от ΔE_0:

$$\lg(k_{\text{диф}} k_{\text{т}}^{-1} - 1) \approx A - (\alpha/2{,}3RT)\,\Delta E_0 \quad (29)$$

Такое уравнение, как показывает анализ экспериментального материала для возбужденных синглетных и триплетных состояний, описывает очень большое число реакций переноса электрона для весьма разных типов органических молекул. Разброс значений составляет для редокс-потенциалов ±0,1 В, а для констант скорости примерно ±1 порядок, что типично для корреляционных уравнений, применяемых для широкого ряда соединений. Это позволяет с приемлемой точностью оценивать значения констант скорости тушения для неизвестных систем и подбирать тушители с необходимыми свойствами. В среднем значения параметров $A \approx 1{,}5$—2, $\alpha \approx 0{,}5$, хотя в некоторых ограниченных рядах соединений значение α может колебаться от 0,2 до 0,8 и даже оказываться отрицательным.

2.5. ФОТОДИССОЦИАЦИЯ И ФОТОЗАМЕЩЕНИЕ

Реакции фотодиссоциации классифицируют как по характеру разрыва связи, так и по механизму процесса. В зависимости от характера разрыва связи различают гомолитические и гетеролитические реакции. Первичными продуктами фотодиссоциации могут быть радикалы, бирадикалы, ион-радикалы, ионы, молекулы. По механизму реакции подразделяют на прямую фотодиссоциацию, предиссоциацию и диссоциацию через горячее основное состояние.

Прямая фотодиссоциация происходит в тех случаях, когда возбужденное состояние (синглетное или триплетное) является диссоциативным и непосредственно распадается на фрагменты. Такой процесс может происходить адиабатически и приводить к образованию одного из продуктов в возбужденном состоянии. Энергия франк-кондоновского перехода из основного в диссоциативное состояние, как правило, в 1,5—2 раза превышает энергию разрываемой связи. Синглет-триплетное расщепление для диссоциативных состояний весьма велико, и энергия триплетного диссоциативного состояния на 0,5—1 эВ ниже, чем соответствующего синглетного состояния. Это дало возможность предложить эффективный метод сенсибилизации фотодиссоциации с помощью триплетных сенсибилизаторов [31], позволяющий использовать существенно более длинноволновой свет для возбуждения.

В газовой фазе прямая фотодиссоциация протекает за время одного колебания (~0,1 пс), и квантовый выход близок к единице. В конденсированной фазе процесс диссоциации более сложен. Во-первых, первичные продукты диссоциации оказываются окруженными молекулами растворителя, которые препятствуют их разделению и способствуют их рекомбинации, приводящей к основному состоянию исходной молекулы. Во-вторых, процесс диссоциации возбужденной молекулы может происходить (особенно при образовании заряженных частиц) в результате взаимодействия с растворителем. Вследствие этого квантовый выход прямой фотодиссоциации в конденсированной фазе может быть значительно меньше единицы.

Предиссоциация наблюдается в тех случаях, когда наряду со связанным возбужденным состоянием имеется какое-либо диссоциативное состояние с близкой энергией и они взаимодействуют между собой. Образно говоря, предиссоциацию можно представить как внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения, приводящий к образованию диссоциативного возбужденного электронного состояния. Константа скорости такого перехода определяется интегралами перекрывания электронных (ψ) и колебательных (χ) волновых функций исходного i и диссоциативного d возбужденных состояний:

$$k = \frac{2\pi}{h}\left\langle \psi_i \left| \frac{e^2}{r} \right| \psi_d \right\rangle^2 \langle \chi_i | \chi_d \rangle \quad (30)$$

Скорость перехода тем выше, чем ближе к минимуму потенциальной энергии связывающего состояния лежит точка пересечения термов. Спиновое правило запрета приводит к очень сильному снижению константы скорости, если связывающий и диссоциативный термы имеют разные мультиплетности. Диссоциативное состояние может иметь характер цвиттер-иона или внутримолекулярного переноса заряда, особенно для реакций ионной фотодиссоциации. Для качественной оценки возможности взаимодействия различных термов при построении корреляционных диаграмм используют принцип сохранения орбитальной симметрии [32].

Диссоциация через «горячее» основное (связанное) состояние предполагается для ряда фотореакций в газовой фазе. Возможны два механизма такой диссоциации [33]. В обоих случаях необходимо, чтобы энергия возбуждения значительно превышала энергию разрываемой связи. При внутренней конверсии энергия электронного возбуждения превращается в колебательную энергию, локализованную главным образом на тех связях, равновесные расстояния между атомами которых в основном и возбужденном состояниях сильно различаются. Вследствие большого избытка колебательной энергии возможна диссоциация таких связей. Если колебательной энергии оказывается недостаточно для диссоциации данных связей, то происходит ее перераспределение по другим связям молекулы и оказывается возможной диссоциация более слабых связей (квазиравновесная диссоциация).

Для сложных органических молекул пока невозможно количественно предсказывать константы скорости и квантовые выходы фотодиссоциации.

Реакции фотозамещения представляют собой сложные, по крайней мере двухстадийные процессы и протекают либо путем фотодиссоциации субстрата и последующего присоединения реагента или отрыва от него атома, либо путем присоединения реагента к возбужденной молекуле и последующего отщепления замещаемой группы. В последнее время активно изучаются реакции фотозамещения, протекающие по цепным ион-радикальным механизмам [34], где первичной стадией инициирования, вероятно, является перенос электрона.

В данном разделе рассмотрены кинетические закономерности фотодиссоциации и фотозамещения на примере наиболее изученных типов реакций.

2.5.1. ФОТОПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Простейшими реакциями разрыва химических связей и образования новых связей являются перенос протона и перенос (отрыв) атома водорода. Реакции переноса протона — классический пример гетеролитических реакций, а отрыва атома водорода — гомолитических.

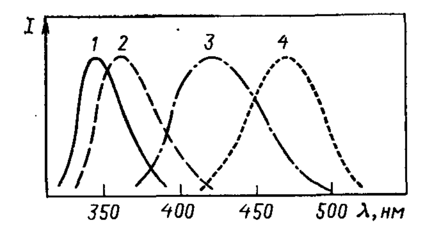


Рис. 2.8. Спектры флуоресценции 2-нафтола (*1*), комплекса с водородной связью (*2*), ионной пары (*3*) и нафтолят-аниона (*4*).

Реакции переноса протона как в основном, так и в возбужденном электронных состояниях делятся на два типа в зависимости от природы атомов, между которыми они происходят [35, 36]. Перенос протона между атомами, способными к образованию водородных связей, т. е. имеющими неподеленные пары электронов, протекает с очень малыми энергиями активации (<20 кДж/моль) и соответственно с очень высокими константами скорости (до 10^{10} $с^{-1}$ и более). Перенос протона между атомами, не способными к образованию водородной связи (например, если хотя бы один из реагентов является СН-кислотой или С-основанием), имеет существенную энергию активации (>50 кДж/моль), и константы скорости таких процессов на много порядков меньше.

Рассмотрим реакции фотопереноса протона по водородной связи между гетероатомами. В основном такие реакции протекают адиабатически — с образованием электронно-возбужденного продукта реакции [35, 36]. Очевидно, это связано с тем, что при наличии водородной связи возмущение потенциальной поверхности возбужденного состояния в процессе переноса протона слишком мало, чтобы приводить к диабатическим переходам.

В жидких растворах в зависимости от сольватирующей способности растворителя фотоперенос протона приводит к образованию свободных ионов или ионных пар либо останавливается на стадии образования комплекса с водородной связью. Так, при взаимодействии возбужденных молекул 2-нафтола с диэтиламином в гексане и других предельных углеводородах с очень малой полярностью и поляризуемостью, образуются возбужденные комплексы с водородной связью [37]. В толуоле наблюдается образование ионных пар, а в сильно полярном диметилформамиде — разделенных ионов. Эти изменения ярко проявляются в спектрах испускания (рис. 2.8) и во временах затухания флуоресценции. Понижение температуры также способствует образованию более полярных форм [38]. В протонных растворителях обычно образуются сольватированные ионы.

В жидких растворах реакцию переноса протона между молекулами кислоты AH^m и основания B^n (одна из которых является возбужденной) можно разделить на стадии образова-

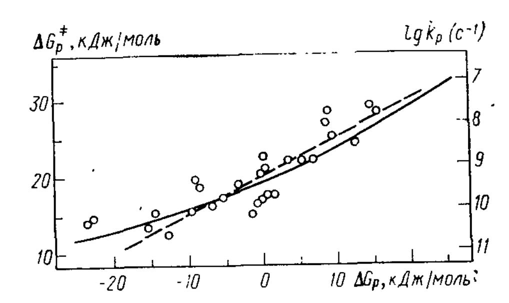


Рис. 2.9. Зависимость энергии Гиббса активации от энергии Гиббса реакции переноса протона в комплексах с водородной связью. [Сплошная кривая соответствует уравнению Маркуса (37), пунктирная — линейному уравнению (38).]

ния и распада комплексов с водородной связью* и кинетическую стадию собственно переноса протона [35, 39]:

$$AH^m + B^n \rightleftharpoons AH^m \cdot B^n \rightleftharpoons A^{m-1} \cdot HB^{n+1} \rightleftharpoons A^{m-1} + HB^{n+1} \quad (31)$$

(Если в качестве одного из реагентов выступает растворитель, то первая стадия этой схемы отсутствует, поскольку все молекулы субстрата уже в основном состоянии связаны водородными связями с растворителем.) Суммарная (эффективная) константа скорости взаимодействия AH^m с B^n выражается через константы скорости диффузии реагентов $k_{\text{диф}}$ и продуктов $k'_{\text{диф}}$ и переноса протона в комплексе следующим образом (в стационарном приближении):

$$k = k_{\text{диф}}/[1 + k_{-\text{диф}}k_p^{-1} + k_{-\text{диф}}k_{-p}k_p^{-1}(k'_{-\text{диф}})^{-1}] \quad (32)$$

Константы скорости диффузии (образования $k_{\text{диф}}$ и распада $k_{-\text{диф}}$ комплексов с водородной связью) частиц с зарядами m и n равны [51, 52]

$$k_{\text{диф}} = 4\pi N_A rDmne^2/1000r\varepsilon kT\,[\exp(mne^2/r\varepsilon kT) - 1] \quad (33)$$

$$k_{-\text{диф}} = 3Dmne^2/r^3\varepsilon kT\,[1 - \exp(-mne^2/r\varepsilon kT)] \quad (34)$$

где r — расстояние между реагентами в реактивном комплексе; D — сумма коэффициентов диффузии реагентов; ε — диэлектрическая проницаемость растворителя; e — заряд электрона; k — константа Больцмана; N_A — число Авогадро.

При $m=0$ и (или) $n=0$ эти уравнения приобретают вид

$$k_{\text{диф}} = 4\pi N_A rD/1000 \quad (35)$$

$$k_{-\text{диф}} = 3D/r^2 = 3000k_D/4\pi N_A r^3 \quad (36)$$

Анализ экспериментальных данных для водных растворов (рис. 2.9) показал, что для большинства реакций фотопереноса

* В протонных растворителях в состав комплекса с водородной связью могут входить также и одна-две молекулы растворителя; при этом перенос протона происходит по цепочке водородных связей через молекулы растворителя.

протона характерна единая зависимость $\Delta G^{\neq}_p = 2{,}3RT\lg(k^0_p/k_p)$ от ΔG_p (которая отличается от ΔG суммарной реакции на величину разности энергий Гиббса диссоциации исходного и конечного комплексов с водородной связью) [39]. Зависимость $\Delta G^{\neq}_p$, рассчитанной в предположении $k^\circ_p = 10^{11}$ с$^{-1}$, от энергии Гиббса реакции одинаково хорошо описывается эмпирическим уравнением Рема и Веллера (26) и теоретическим уравнением Маркуса [40]:

$$\Delta G_p^{\neq} = \Delta G_0^{\neq}\left(1 + \Delta G_p/a\Delta G_0^{\neq}\right)^2 \quad (37)$$

Такие же хорошие результаты дает линейная аппроксимация

$$\Delta G_p^{\neq} = \Delta G_0^{\neq} + \alpha\Delta G_p \quad (38)$$

Экспериментальное значение α составляет около 0,5. Предэкспоненциальный множитель k°_p значительно меньше теоретического значения kT/h и совпадает с обратной величиной времени диэлектрической релаксации воды, равного $8{,}3\cdot10^{-12}$ с при 295 К. Это свидетельствует о том, что перенос протона по водородной связи лимитируется не движением самого протона, а релаксационными процессами в сольватной оболочке растворителя, связанными с перемещением заряда в процессе реакции, в соответствии с теоретическими представлениями Маркуса [40] и Левича и Догонадзе [41].

Роль релаксации растворителя в процессах переноса протона подтверждается исследованиями фотопереноса протона в твердой фазе. Вследствие невозможности диффузии реагентов в твердой фазе для осуществления фотопереноса протона необходимо, чтобы реагенты образовали между собой комплекс с водородной связью уже в основном состоянии. При возбуждении такого комплекса перенос протона происходит лишь в тех случаях, когда энергия Гиббса (в расчете на равновесную сольватацию) при релаксации понижается в зависимости от природы реагентов на 5—20 кДж/моль [42]. Удалось связать величину избыточной энергии, необходимой для твердофазных реакций, с энергией сольватации диполя, образующегося при переносе протона [42]. Константы скорости фотопереноса протона даже при 77 К больше, чем 10^{10}—10^{11} с$^{-1}$, что свидетельствует о малом активационном барьере, не превышающем нескольких килоджоулей на моль.

Неоднократно обсуждался вопрос о возможности туннельного механизма фотопереноса протона. Однако, несмотря на многочисленные исследования, пока не удалось обнаружить в таких реакциях существенный изотопный эффект, характерный для туннельных процессов.

Недавно были обнаружены адиабатические реакции протонирования атома углерода ароматического цикла. Диабатическое протонирование известно уже давно. При фотолизе ароматических углеводородов в кислых средах наблюдался изотоп-

ный обмен атомов водорода ароматического кольца [43]. Предполагается, что эта реакция идет путем присоединения протона или дейтерона к ароматической системе с образованием σ-комплекса и последующего отщепления замещаемого атома в виде катиона. Детальные исследования показали, что при реакциях фотозамещения в ароматнческих углеводородах не образуется возбужденных σ-комплексов, т. е. реакция протекает диабатически. Однако при исследовании ароматических аминов (3-аминопирена и 2-нафтиламина) удалось в спектрах кислых растворов наблюдать полосу испускания, которая была отнесена к возбужденному σ-комплексу [44]. Таким образом, при наличии в ароматической системе достаточно сильных электронодонорных заместителей оказывается возможным адиабатическое протоннрование атомов углерода.

2.5.2. ФОТОДИССОЦИАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛМЕТАНОВ

При облучении соединений типа R_3CX, содержащих одну, две или три арильные группы (X — какая-либо анионная группа, например CN, OR, OCOR и др.), в полярных средах, как известно, наблюдается гетеролитическая диссоциация с образованием катионов R_3C^+ и анионов X^- [45]. При фотолизе лейкопроизводных трифенилметановых красителей образуются стабильные ионы красителей. Менее стабильные катионы можно обнаружить и исследовать методом импульсного фотолиза.

Количественно изучено большое число реакций фотодиссоциации производных арилметанов в различных условиях, измерены квантовые выходы и константы скорости диссоциации возбужденных синглетных и триплетных состояний [45]. Гетеролитическая диссоциация наблюдается лишь в достаточно полярных растворителях ($\varepsilon > 10$). Зависимость констант скорости диссоциации от полярности среды показывает, что дипольные моменты переходных состояний составляют для различных соединений $(35 \div 85) \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Таким образом, в переходном состоянии происходит значительное разделение зарядов (соответствующее примерно образованию контактной ионной пары) и перестройка сольватной оболочки. Энергии активации малы и не превышают 20 кДж/моль.

Электронодонорные заместители в арильных группах способствуют фотодиссоциации и сильно увеличивают константы скорости, но положение заместителей в ароматическом кольце не оказывает существенного влияния. Так, константы скорости и квантовые выходы фотодиссоциации *орто*-, *мета*- и *пара*-метоксифенилдифенилацетонитрилов примерно одинаковы и лежат в пределах $(4-7) \cdot 10^7$ $с^{-1}$ и 0,2—0,3 соответственно (в этаноле). Трифенилацетонитрил в этих условиях не фотодиссоциирует, а диметиламинофенилдифенилацетонитрил диссоциирует с квантовым выходом, равным почти единице. Увеличение сродства к электрону анионной группы X способствует повышению квантового **выхода фотодиссоциации**. При этом **нитрилы, метоксипроизводные, хлориды** реагируют из **синглетного возбужденного** состояния, а ацетаты — из триплетного [46]. Для реакций фотодиссоциации производных арилметанов в отличие от фотопереноса электрона и протона отсутствует простая связь констант скорости с энергетикой первичной реакции.

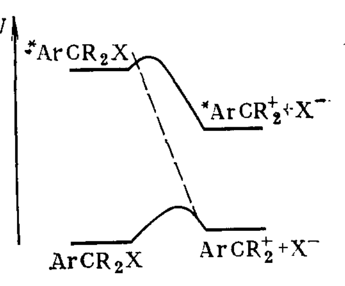


Рис. 2.10. Схема адиабатической и диабатической гетеролитической фотодиссоциации производных арилметанов.

Наиболее правдоподобным представляется предиссоциационный механизм реакции (рис. 2.10) — переход из локально возбужденного состояния арильной группы в состояние с переносом заряда от арильной группы X (цвиттер-ион) с последующей гомолитической диссоциацией связи С—X. В пользу такого механизма свидетельствует описанное выше влияние заместителей и природы группы X на квантовые выходы и константы скорости фотодиссоциации.

Для большинства производных арилметанов фотодиссоциация приводит к образованию катионов в основном состоянии, т. е. протекает диабатически. Выше уже отмечалось, что удалось обнаружить и адиабатическую гетеролитическую фотодиссоциацию связей С—С и С—О для лейкопроизводных родамина, пиронина и акридина. При этом оказалось, что диссоциация лейколактона родамина С происходит из нерелаксированного франк-кондоновского возбужденного синглетного состояния.

2.6. ЛИТЕРАТУРА

1. **Бахшиев Н. Г., Княжанский М. И., Минкин В. И. и др.** — Усп. химии, 1969, т. 38, с. 1644—1673.
2. **Grabowski Z. R., Rotkiewicz K., Siemiarczuk A. e. a.** — Nouveau J. de chimie, 1979, v. 3, p. 443—454.
3. **Zimmermann H. E., Sandel V. R.** — J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 915—922.
4. **Ужинов Б. М., Козаченко А. И., Кузьмин М. Г.** — Ж. прикл. спектр., 1968, т. 9, с. 1041—1046.
5. **Nakashima N., Murakawa M., Mataga N.** — Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 854—858.
6. **Förster Th.** — Naturwis., 1949, Bd. 36, S. 186.
7. **Weller A.** Progress in Reaction Kinetics. London, Pergamon Press, 1961. V. 1, p. 187.
8. **Мартынов И. Ю., Демяшкевич А. Б., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г.** — Усп. химии, 1977, т. 46, с. 3—31.
9. **Непорент Б. С.** — Изв. АН СССР, Сер. физ., 1973, т. 37, с. 236—247.
10. **Egawa K. e. a.** — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 3287—3292.
11. **Григорьева Т. М., Иванов В. Л., Кузьмин М. Г.** — ДАН СССР, 1978, т. 238, с. 603—606.
12. **Klein U. K. A., Hafner F. W.** — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 43, p. 141—145.

13. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Пер. с англ./Под ред. Х. С. Багдасарьяна. М., Мир, 1972. 448 с.
14. Медведев Э. С., Ошеров В. И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М., Наука. 280 с.
15. Кузьмин М. Г. — В кн.: Проблемы биофотохимии. Труды московского общества испытателей природы. М., Наука, 1973, с. 79—91.
16. Кузьмин М. Г., Гусева Л. Н. — ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 375—378.
17. Никитин Е. Е. — Усп. химии, 1968, т. 37, с. 1669—1684.
18. Tomkiewicz M., Klein M. — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1973, v. 70, p. 143.
19. Michl J. — Mol. Photochem., 1972, v. 4, p. 243.
20. Григорьева Т. М., Иванов В. Л., Кузьмин М. Г. — Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 325—330.
21. Closs G., Doubleday C. — J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 2735, 2736.
22. Мак-Глинн С. П. — Усп. химии, 1960, т. 29, с. 1149—1188.
23. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. Пер. с англ./Под ред. И. И. Моисеева. М., Мир, 1967. 207 с.
24. Mulliken R. S., Pearson W. B. Molecular Complexes. N.Y., Wiley, 1969. 498 p.
25. Кампар В. Э., Нейланд О. Я. II Всес. совещание по комплексам с переносом заряда и ион-радикальным солям. Тезисы докладов. Рига, 19—21 марта 1973. Рига, Зинатне, 1973, с. 29, 30.
26. Christodouleas N., McGlynn S. P. — J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 43—47.
27. Masuhara H., Mataga N. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 43—47.
28. Marcus R. A. — J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 679—701.
29. Хайрутдинов Р. Ф., Садовский Н. А., Пармон В. Н. и др. — ДАН СССР, 1975, т. 220, с. 888—891.
30. Rehm D., Weller A. — Israel J. Chem., 1970, v. 8, p. 259—271.
31. Кузьмин М. Г., Гусева Л. Н. — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 24—27.
32. Dauben W. G., Salem L., Turro N. J. — Accounts Chem. Res., 1975, v. 8, p. 41.
33. Плотников В. Г., Овчинников А. А. — Усп. химии, 1978, т. 47, с. 444—476.
34. Cornellisse J., Lodder G., Havinga E. — Rev. Chem. Intermediates, 1979, v. 2, p. 231—265.
35. Eigen M., Kruse W., Maass G., De Mayer L. Progress in Reaction Kinetics. London, Pergamon Press, v. 1, 1961, p. 286—318.
36. Klöpffer W. — Advances in Photochemistry, 1977, v. 10, p. 311—357.
37. Ужинов Б. М., Мартынов И. Ю., Кузьмин М. Г. — Ж. прикл. спектр., 1974, т. 20, с. 495—499.
38. Крашенинников А. А., Шабля А. В. — Опт. и спектр., 1973, т. 34, с. 1214—1216.
39. Демяшкевич А. Б., Зайцев Н. К., Кузьмин М. Г. — Химия высоких энергий, 1982, т. 16, с. 60—65.
40. Marcus R. A. — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 891—899, 4249—4256.
41. Левич В. Г., Герман Э. Д., Догонадзе Р. Р. и др. — Теор. и эксперим. химия, 1970, т. 6, с. 455—461.
42. Шаповалов В. Л., Демяшкевич А. Б., Кузьмин М. Г. — Химия высоких энергий, 1982, т. 16, с. 433—438.
43. Кузьмин М. Г., Иванов В. Л. — В кн.: Молекулярная фотоника. Л., Наука, 1970, с. 283—298.
44. Зайцев Н. К. и др. — Ж. прикл. спектр., 1978, т. 29, с. 496—500.
45. Григорьева Т. М., Кузьмин М. Г. — Успехи научной фотографии, 1978, т. 19, с. 177—193.
46. Иванов В. Л. и др. — Химия высоких энергий, 1973, № 7, с. 87.
47. Weller A. — Z. Phys. Chem., N. F., 1982, Bd. 130, S. 129.
48. Багдасарьян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М., Наука, 1976. 128 с.
49. Багдасарьян Х. С. — В кн.: Возбужденные молекулы. Кинетика превращений. Л., Наука, 1982, с. 117—128.
50. Садовский Н. А., Кузьмин М. Г. — ДАН СССР, 1975, т. 222, с. 1380—1383.
51. Debye P. — Trans. Electrochem. Soc., 1942, v. 82, p. 265.
52. Eigen M. — Z. Phys. Chem., N. F., 1954, Bd. 1, S. 176.
53. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. Пер. с англ./Под ред. З. В. Тодреса и О. М. Долгой. М., Мир, 1974. 479 с.
54. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. Bd. 3. Lumineszenz organische Substanzen. Berlin, Springer Verlag. 416 S.
55. Бендиг Й. и др. — Теор. и эксперим. химия, 1978, т. 14, с. 629—637.

CHEMISTRY OF EXCITED ORGANIC MOLEKULES

M. G. Kuz'min

Summary

The quantitative approaches to the primary reactions of electronically-excited organic molecules are reviewed. After discussing the electronic structure of the excited states, the energetic characteristics of primary reactions and quantitative characteristics of the exsited molecule reactivity (redox potentials, pK, bond energies) are described. Particular attention is paid to the energy degradation processes in photochemical reactions: relaxation of Franck — Condon states, solvent relaxation, induced electronic energy degradation in reaction complex, adiabatic and diabatic reaction mechanisms. Finally the kinetics of some photochemical reactions (electron transfer, dissociation and substitution) is considered. Relations between reaction rate constants and thermodynamics of primary reactions of excited molecules are discussed.

УДК 541.13

3. ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Ю. В. Плесков

Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина АН СССР, Москва

Развитие фотоэлектрохимии как области науки в течение последнего десятилетия в значительной мере стимулировалось потребностью в разработке фотоэлектрохимического метода преобразования солнечной энергии. В наиболее перспективном варианте этого метода для преобразования энергии света в электрическую и химическую используют фотоэлектрохимические элементы с полупроводниковыми электродами. Принцип их действия, как и принцип действия твердофазных полупроводниковых солнечных батарей, основан на возбуждении полупроводника поглощенными квантами света, в результате которого в полупроводнике возникают неравновесные электроны и дырки. В традиционных солнечных батареях электроны выводятся из полупроводника через границы полупроводник/металл во внешнюю цепь и поступают к потребителю в форме электрического тока.

В фотоэлектрохимических элементах одна из границ полупроводник/металл заменена границей полупроводник/электролит. У этой замены есть два преимущества. Во-первых, в системе полупроводник/электролит меньше чувствительность к чистоте и кристаллическому совершенству полупроводникового материала, а отсюда — и более низкая стоимость. (Известно, что твердофазные полупроводниковые солнечные батареи до сих пор не получили широкого распространения именно из-за своей дороговизны.) Во-вторых, на границе раздела между двумя проводниками, один из которых имеет электронную, а второй — ионную проводимость, при переходе через нее электронов, как известно, протекают электрохимические реакции. Таким образом, появляется возможность в едином процессе не только усваивать энергию света, но и непосредственно превращать ее в химическую энергию продуктов электрохимических реакций, а это открывает путь к аккумулированию солнечной энергии в удобной для последующего использования форме.

Для физико-химического описания процесса преобразования энергии в фотоэлектрохимических элементах обычно используют квазитермодинамический подход. В освещаемом полупроводнике электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне рассматривают как независимые ансамбли, не находящиеся в равновесии друг с другом. При этом каждому типу свободных носителей приписывают свой уровень электрохимического потенциала, называемый квазиуровнем Ферми электронов или квазиуровнем Ферми дырок, в отличие от уровня Ферми, описывающего единый электронно-дырочный ансамбль неосвещенного полупроводника. Раствор электролита в соответствии с его составом также описывается некоторым уровнем электрохимического потенциала. Отметим, что при разработке принципов составления такой энергетической диаграммы системы полупроводник/электролит попутно был найден способ количественного сопоставления «физической» шкалы энергий и «электрохимической» шкалы электродных потенциалов: используемая для их связи константа есть не что иное, как так называемый «абсолютный потенциал» электрода сравнения.

Генерированные светом носители стимулируют протекание электрохимических реакций на полупроводниковом электроде: дырки — анодных, а электроны проводимости — катодных реакций. При термодинамическом рассмотрении считается, что освещаемый полупроводник как бы находится одновременно при двух электродных потенциалах, один из которых управляет анодной, а другой — катодной реакцией; эти реакции протекают за счет энергии, сообщенной полупроводнику поглощенными квантами света.

Различают два основных типа фотоэлектрохимических элементов. Один из них — так называемые фотоэлектрохимические элементы регенеративного типа, или жидкостные солнечные батареи, предназначен, подобно твердофазным солнечным батареям (откуда и происходит название), для преобразования энергии света в электрический ток. В этих элементах на катоде и на аноде протекает одна и та же электрохимическая реакция (в прямом и в обратном направлении), так что состав электролита в элементе в целом сохраняется во время работы неизменным. Второй тип — «элементы для фотоэлектролиза» — преобразует энергию света в химическую энергию, поскольку на электродах такого фотоэлектрохимического элемента протекают разные реакции. В результате такого фотопроцесса состав раствора изменяется.

В настоящее время фотоэлектрохимические элементы обоих типов находятся в стадии научно-исследовательской разработки.

Жидкостные солнечные батареи по эффективности преобразования энергии приближаются к своему твердофазному прототипу. Так, к. п. д. элементов с фотокатодом из InP *p*-типа и раствором $V^{2+}+V^{3+}$ и с фотоанодом из GaAs *n*-типа и раствором $Se^{2-}+Se_2^{2-}$ достигает 11—12%. Тем не менее подобные фотоэлементы еще не готовы для промышленного производства, поскольку используемые в них в качестве электродных материалов полупроводники не отличаются достаточной химической стойкостью в условиях работы элемента. Фотокоррозия и другие физико-химические процессы, ведущие к разрушению фотоэлектродов, существенно ограничивают срок их службы.

Среди элементов для фотоэлектролиза наиболее интересен элемент для фоторазложения воды, позволяющий получать во-

дород — перспективное топливо и технологическое сырье за счет солнечной энергии. При создании элемента этого типа помимо необходимости устранения фотокоррозии полупроводниковых электродов возникает еще одна трудность из-за того, что значительная часть квантов солнечного света имеет слишком малую энергию для возбуждения реакции электрохимического разложения воды на водород и кислород. К. п. д. фотоэлектролиза воды непосредственно под действием солнечного света не превышает нескольких процентов, что недостаточно для создания конкурентоспособных преобразователей энергии.

Один из путей решения этой проблемы — подвести дополнительно к фотоэлектрохимическому элементу энергию от внешнего источника, т. е. проводить процесс разложения воды в режиме так называемого фотостимулированного электролиза. Таким способом к. п. д. элемента с фотокатодом из InP *p*-типа, промотированным электрокатализаторами — следами благородных металлов, удалось довести до 6—8%. Другие возможные пути — замена реакции разложения воды другими, менее энергоемкими (такими, например, как дегидрирование органических соединений, интеркаляция полупроводников щелочными металлами), использование двухступенчатых систем (например, сочетание солнечной батареи с обычным электролизером); обсуждается также возможность использования микрогетерогенных систем и др.

Итак, для создания нового способа преобразования солнечной энергии необходимо еще разрешить ряд научных проблем в области электрохимии, электрокатализа, коррозии полупроводниковых материалов, подобрать оптимальные системы полупроводник/электролит, а также задать оптимальный режим их работы. Цель обзора — указать основные проблемы в этой области и дать критический разбор возможных путей их решения.

СОДЕРЖАНИЕ

3.1. ВВЕДЕНИЕ. ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯ: ОБЛАСТИ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фотоэлектрохимия изучает процессы, основанные на взаимном превращении световой и химической энергии в электрохимических системах. Наиболее распространены процессы превращения энергии света в химическую (или электрическую), сопровождающиеся появлением фототока в цепи освещаемой электрохимической ячейки, т. е. фотоэлектрохимические реакции. Реже встречается обратный переход — химической (или электрической) энергии в световую: возникновение свечения при пропускании тока через ячейку (электрохемилюминесценция). В более широком смысле фотоэлектрохимия включает также описание разного рода изменений характеристик границы электрод/электролит под действием света также и в отсутствие тока (например, возникновение фотопотенциала идеально поляризуемого полупроводникового электрода).

В зависимости от локализации и природы первичного возбуждения все фотоэлектрохимические процессы удобно разделить на две группы: 1) процессы, обусловленные фотовозбуждением электродов (металлических или полупроводниковых) и 2) процессы, обусловленные фотовозбуждением раствора (реакции возбужденных ионов и молекул и реакции продуктов фотолиза раствора).

Возбуждение электрода при освещении обусловлено переходом валентных электронов, поглотивших квант света, на более высокий энергетический уровень. В металле благодаря сильному взаимодействию в электронном газе энергия возбуждения электрона мгновенно рассеивается (превращается в тепло). Это обстоятельство существенно ограничивает возможность проявления фотоэффекта на металлических электродах. Лишь те возбужденные электроны, которые имеют не нулевой момент количества движения в направлении по нормали к поверхности электрода, способны покинуть металл и перейти (в делокализованном состоянии) в граничащую с ним фазу (вакуум, раствор электролита), давая фототок (фотоэлектронная эмиссия).

Важнейшее отличие полупроводника как объекта воздействия света от металла заключается в том, что у него есть запрещенная зона, отделяющая верхнюю из заполненных зон валентных электронов от следующей незаполненной (зоны проводимости). Благодаря наличию запрещенной зоны взаимодействие между электронными состояниями в валентной зоне и в зоне проводимости ослаблено; поэтому возбужденные при освещении полупроводника электроны валентной зоны, перешедшие в зону проводимости, и оставшиеся в валентной зоне **дырки** имеют сравнительно большое время жизни (до их рекомбинации), достаточное для их участия в электрохимической реакции на границе раздела электрод/электролит. Фотоэлектрохимиче-

ские реакции на полупроводниковых электродах, стимулированные генерированными светом электронами и дырками, и составляют предмет настоящего обзора.

При рассмотрении электрохимических процессов, обусловленных возбуждением раствора электролита, возбужденным частицам обычно приписывают свойства индивидуальных реагентов, в частности, считают, что возбужденные частицы имеют равновесный потенциал, отличный от потенциала основного (не возбужденного) состояния той же окислительно-восстановительной системы, и применяют к ним законы электрохимической кинетики, развитые для обычных (темновых) электродных реакций. Следует иметь в виду, что время жизни возбужденных ионов и молекул в растворе относительно невелико и в электродных процессах рассмотренного типа принимает участие лишь вещество, содержащееся в тонком приэлектродном слое раствора, а точнее, находящееся в адсорбированном состоянии на поверхности фотоэлектрода.

К фотоэлектрохимии относят и электродные реакции стабильных долгоживущих конечных продуктов гомогенных фотохимических превращений, протекающих в поглощающем свет растворе при его освещении. Именно они лежат в основе более старого способа фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии в электрический ток в так называемых фотогальванических элементах. В таком элементе освещение вызывает фотолитическое разложение раствора. При этом в растворе образуется смесь окислителя и восстановителя. С помощью селективных электродов, каждый из которых чувствителен лишь к одной из этих форм, проводят реакцию, обратную фотолитической, при этом во внешней цепи ячейки идет ток, совершающий полезную работу. Однако невозможность полностью устранить побочные реакции в объеме ячейки и на электродах ограничивает эффективность таких преобразователей световой энергии.

Перечисленные области фотоэлектрохимических исследований развивались в значительной степени изолированно, и в настоящее время все еще весьма слабо связаны между собой.

В последнее десятилетие потребность в разработке дешевого и эффективного способа преобразования солнечной энергии стимулировала быстрое развитие фотоэлектрохимии полупроводников. Основы этой области электрохимии изложены в монографии [1], где читатель найдет подробности теоретического описания фотоэлектрохимических процессов, детали техники фотоэлектрохимического эксперимента и многочисленные примеры исследованных систем.

В настоящем обзоре основное внимание будет уделено новым и наиболее перспективным направлениям фотоэлектрохимии полупроводников, которые начали развиваться в последние годы в связи с исследованиями фотоэлектрохимических преобразователей энергии света. При этом мы ограничимся качественной стороной рассматриваемых вопросов, используя для иллюстрации материалы публикаций, в основном, двух-трех последних лет.

3.2. СТАДИИ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА*

Фотохимический процесс начинается со стадии поглощения квантов света, в результате которого возникают первичные, обычно короткоживущие, возбужденные состояния, хранящие в себе энергию поглощенного кванта. Далее они могут вести себя двояким образом: либо рекомбинировать, в результате чего запасенная в них энергия превращается в тепло, либо передавать запасенную энергию другим компонентам системы. В ходе последнего процесса часть первоначально запасенной энергии необратимо расходуется, но все же конечные (стабильные) продукты сохраняют часть энергии поглощенного в первой стадии кванта света. Именно такая схема лежит в основе процессов преобразования световой энергии.

Для того чтобы сделать второй путь более вероятным, чем первый, используют быстрые необратимые превращения, такие, как, например, внутренняя перестройка возбужденной молекулы (фотоизомеризация) или электронные переходы между возбужденной частицей и ее окружением. Но одной лишь большой скорости такого превращения для достижения поставленной цели недостаточно: превращение должно быть необратимым и по возможности специфичным. В гомогенной системе выполнение этих требований наталкивается на значительные трудности, поэтому в последние годы при исследованиях фотохимического преобразования энергии все чаще обращаются к асимметричным — гетерогенным — системам, вводя в реакционную схему границы раздела фаз различного рода, в частности, мембраны, частицы катализаторов и др.

Полупроводниковая фаза как составная часть фотохимической системы обладает следующими преимуществами:

а) полупроводники хорошо поглощают электромагнитное излучение (первичные возбужденные состояния в полупроводнике — неравновесные электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне);

б) разделение генерированных светом зарядов в полупроводнике удобно осуществить с помощью электрического поля; в твердофазных полупроводниковых преобразователях с p—n-переходом это поле создается в результате градиента химического потенциала донорной и акцепторной примеси, в преобразователях на основе контакта двух фаз (так называемые диоды Шоттки — полупроводник/металл, фотоэлектрохимические преобразователи — полупроводник/электролит) источником

* См. также обзор М. Г. Кузьмина в настоящем сборнике.

электрического поля служит контактная разность потенциалов этих фаз.

В преобразователях, составленных целиком из проводников I рода (полупроводники с электронной проводимостью, металлы), происходит преобразование энергии света только в электрическую энергию, причем долгоживущими продуктами на выходе преобразователя являются электроны во внешней цепи, поступающие в нее под определенным электрическим потенциалом. В системах, включающих проводники как I, так и II рода (растворы электролитов, твердые электролиты), прохождение тока неизбежно связано с изменением валентного состояния веществ на границах раздела между фазами с различным характером проводимости, т. е. с электрохимическими реакциями. Здесь возможно преобразование энергии света и в химическую энергию.

3.3. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ГРАНИЦЫ ПОЛУПРОВОДНИК/ЭЛЕКТРОЛИТ

Полупроводник как материал электрохимической ячейки имеет следующие особенности (см. [1—3]): низкую концентрацию свободных носителей, благодаря чему внешнее электрическое поле проникает глубоко в электродную фазу, образуя в приконтактной области слой пространственного заряда (заряд электрода не сосредоточен на его поверхности, как в случае металлических электродов, а «размазан» по глубине, которая в полупроводниковых материалах, применяемых в качестве фотоэлектродов, составляет обычно 10^{-6}—10^{-5} см), и два вида свободных носителей — электроны и положительные дырки, причем и те и другие могут вступать в электродные реакции.

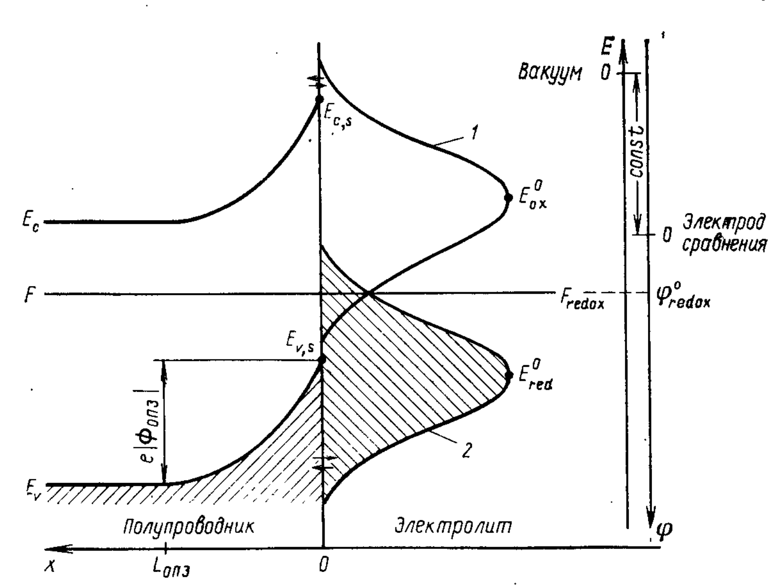


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма границы раздела **полупроводник/электролит:**

1, 2 — функции распределения соответственно свободных и заполненных состояний в электролите, содержащем окислительно-восстановительную систему.

Для описания границы раздела полупроводник/электролит удобно пользоваться энергетической диаграммой (рис. 3.1), на которой отложены уровни энергий и электрохимических потенциалов, характеризующих контактирующие фазы. В полупроводнике это уровни дна зоны проводимости E_c и потолка валентной зоны E_v (разность $E_c - E_v = E_g$ есть ширина запрещенной зоны полупроводника) и уровень электрохимического потенциала (уровень Ферми) F электронов. Положение уровня Ферми относительно края зоны основных носителей* зависит от концентрации последних и, например, для полупроводника n-типа** описывается формулой

$$E_c - F = kT \ln (N_c/n_0) \qquad (1)$$

где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости; n_0 — равновесная концентрация основных носителей (электронов).

Рассмотрим случай, когда раствор содержит некоторую окислительно-восстановительную систему типа

$$\mathrm{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \mathrm{Red} \qquad (2)$$

Такой раствор характеризуется распределением уровней энергии электрона — заполненных, соответствующих восстановленной форме (Red), с наиболее вероятной энергией E^0_{red} и свободных, соответствующих окисленной форме (Ox), с наиболее вероятной энергией E^0_{ox}. Графики функции распределения заполненных и свободных уровней по энергиям в качественной форме изображены на рис. 3.1 двумя колоколообразными линиями. Электрону в растворе приписывают уровень электрохимического потенциала***

$$F_{redox} = F^0 - \frac{kT}{n} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \qquad (3)$$

где c_{ox}, c_{red} — соответственно концентрации окисленной и восстановленной форм в растворе; F^0 — постоянная.

Уровень электрохимического потенциала связан с равновесным электродным потенциалом φ^0 той же системы

$$\varphi^0 = \varphi_0{}^0 + \frac{kT}{ne} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \qquad (4)$$

---

* Напомним, что основными носителями в полупроводниках p-типа являются дырки, в полупроводниках n-типа — электроны проводимости.

** Приведенные далее в обзоре схемы построены для полупроводника n-типа (кроме рис. 3.8, *а*).

*** Часто называемый также «уровнем Ферми раствора»; этот неудачный термин явился источником ряда недоразумений, попавших на страницы серьезных изданий (см., например, [4]).

(где φ_0^0 — стандартный электродный потенциал; e — абсолютная величина заряда электрона) соотношением

$$F_{redox} = -e\varphi^0 + \text{const} \quad (5)$$

устанавливающим связь между так называемой физической шкалой энергий и электрохимической шкалой электродных потенциалов (см. рис. 3.1).

Энергию принято отсчитывать от уровня энергии электрона в вакууме (в системе электрод/раствор электролита — электрона, находящегося вблизи поверхности раствора, но за пределами действия чисто поверхностных сил [5]), а электродные потенциалы — от некоторого электрода сравнения. Значение константы в (5)* зависит от природы растворителя и от выбранного электрода сравнения; в частности, для водного нормального водородного электрода const = —4,43 эВ [7]; для водородного электрода в ряде неводных растворителей значение const приведено в [8]. Условием термодинамического равновесия в системе служит равенство уровней электрохимического потенциала:

$$F = F_{redox}, \quad \text{или} \quad \varphi = \varphi^0 \quad (6)$$

(Заметим, что равновесие на контакте может и не устанавливаться, и тогда потенциал полупроводникового электрода принимает некоторое отличное от φ^0 значение под действием процессов коррозионной или адсорбционной природы.)

В ходе электродных реакций электроны переходят между свободными и занятыми уровнями в зоне проводимости и в валентной зоне полупроводника, с одной стороны, и свободными и занятыми уровнями окислительно-восстановительной системы в растворе, с другой, как показано стрелками на рис. 3.1. Но термодинамическое условие протекания реакции, по аналогии с (6), можно представить опять-таки через уровни электрохимического потенциала:

$$\begin{aligned} F < F_{redox}, \quad &\text{или} \quad \varphi > \varphi^0 \text{ (анодная реакция)} \\ F > F_{redox}, \quad &\text{или} \quad \varphi < \varphi^0 \text{ (катодная реакция)} \end{aligned} \quad (7)$$

Возвращаясь к строению границы раздела полупроводник/электролит, напомним, что межфазный скачок потенциала распределяется между областью пространственного заряда в полупроводнике толщиной $L_{ОПЗ}$ (см. рис. 3.1), плотной частью ионного двойного слоя, или слоем Гельмгольца (на рисунке не показан), и в случае разбавленного раствора электролита — диффузным ионным слоем. В простейшем случае (отсутствие дипольных слоев на поверхности раздела и низкая концентрация поверхностных состояний полупроводника) практически весь

* За этой величиной в части электрохимической литературы закрепился термин «абсолютный электродный потенциал». Краткое изложение представлений об абсолютном потенциале на современном уровне дано в [6].

межфазный скачок потенциала сосредоточен в области пространственного заряда. В реальных системах это условие обычно не выполняется; вместе с тем скачок потенциала в слое Гельмгольца, обычно большой по абсолютному значению, часто может быть приближенно принят постоянным. Таким образом, границы зон на поверхности полупроводника $E_{c,s}$ и $E_{v,s}$ сохраняют постоянные значения при поляризации электрода (а также и при освещении его), т. е.

$$\Delta\varphi = -\Delta\Phi_{ОПЗ} \quad (8)$$

где $\Delta\varphi$ — изменение электродного потенциала, $\Delta\Phi_{ОПЗ}$ — изменение скачка потенциала в области пространственного заряда ($e|\Phi_{ОПЗ}|$ — изгиб энергетических зон в приконтактной области полупроводника).

Описываемый случай в последние годы принято характеризовать термином «закрепление границ зон на поверхности» (подробное изложение см. в [1, разд. 3.4]; характеристики некоторых важных систем — в [9, 10]).

Потенциал, при котором изгиб зон отсутствует (т. е. $\Phi_{ОПЗ} = 0$), носит название потенциала плоских зон, $\varphi_{ПЗ}$. Определив $\varphi_{ПЗ}$ с помощью, например, метода дифференциальной емкости (см. [1, разд. 3.7; 11]) и зная, таким образом, положение уровня Ферми в состоянии плоских зон, с помощью формул (1), (5) и (8) находят положение границ зон в объеме (E_c и E_v) и на поверхности ($E_{c,s}$ и $E_{v,s}$) для произвольного потенциала φ, а также уровень F_{redox} в растворе. Так строят энергетическую диаграмму границы раздела.

Для относительно широкозонных полупроводников ($E_g > 1$ эВ), обычно применяемых в качестве электродов фотоэлектрохимических элементов, характерно, что при контакте с растворами электролитов приповерхностная область их обедняется основными носителями, а концентрация неосновных хотя и выше, чем в объеме полупроводника, но все еще остается весьма низкой. Такая область пространственного заряда носит название обедненного слоя. Другими словами, стационарный потенциал электрода из полупроводника n-типа оказывается положительнее, а полупроводника p-типа — отрицательнее потенциала плоских зон. В обедненном слое зоны изогнуты, как показано на рис. 3.1. Под действием приконтактного поля неравновесные основные носители в обедненном слое движутся в объем, а неосновные — к поверхности полупроводника.

3.4. ОСНОВЫ ОПИСАНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ ПОЛУПРОВОДНИК/ЭЛЕКТРОЛИТ

Для качественного описания фотоэлектрохимических реакций на полупроводниковых электродах воспользуемся, следуя в основном работам [1, 11], квазитермодинамическим подходом, суть которого заключается в следующем. В неосвещаемом полупроводнике, находящемся в равновесии, электроны характе-

ризуются некоторым значением электрохимического потенциала (уровня Ферми). В неравновесных условиях, в частности при освещении, генерирующем свободные носители, электроны и дырки не находятся в равновесии друг с другом, поэтому полупроводнику в целом уже нельзя приписать какое-либо значение электрохимического потенциала электронов. Вместе с тем при определенных условиях можно считать, что оба ансамбля — электронный и дырочный — являются, каждый по отдельности, равновесными. Это означает, что генерированные светом носители путем обмена энергией с исходными («темновыми») носителями данной зоны приходят в равновесие с ними. Поскольку равновесие между зонами все же отсутствует, такое состояние полупроводника называют квазиравновесным. Тогда для каждого типа носителей тока, а именно дырок в валентной зоне и электронов в зоне проводимости, можно ввести свой уровень электрохимического потенциала — так называемый «квазиуровень Ферми», который описывает свойства данного ансамбля частиц таким же образом, как уровень Ферми описывает свойства электронного ансамбля равновесного полупроводника в целом. Сдвиг квазиуровня Ферми, например, дырок, F_p освещаемого полупроводника относительно уровня Ферми F того же полупроводника в состоянии равновесия зависит от концентрации неравновесных дырок (которая, в свою очередь, является функцией освещенности, коэффициента поглощения света в полупроводнике, скорости рекомбинации и других факторов):

$$F - F_p = kT \ln \frac{p_0 + \Delta p}{p_0} \qquad (9)$$

где p_0 и Δp — темновая концентрация дырок и ее рост при освещении соответственно.

В зависимости от соотношения между p_0 и Δp (или n_0 и Δn — для электронов) сдвиг квазиуровня велик для неосновных носителей, темновая концентрация которых часто исчезающе мала, и почти не заметен для основных носителей, на концентрацию которых освещение влияет мало. Так, в широкозонном полупроводнике n-типа $F_n \approx F$, в то время как величина $F - F_p$ может составлять заметную долю ширины запрещенной зоны полупроводника.

Тогда для анодной реакции с участием дырок условие протекания вместо (7) принимает вид

$$F_p < F_{redox} \qquad (10а)$$

а для катодной, идущей с участием электронов зоны проводимости, оно будет

$$F_n > F_{redox} \qquad (10б)$$

Относительно связи между уровнем электрохимического потенциала и электродным потенциалом можно заключить, что

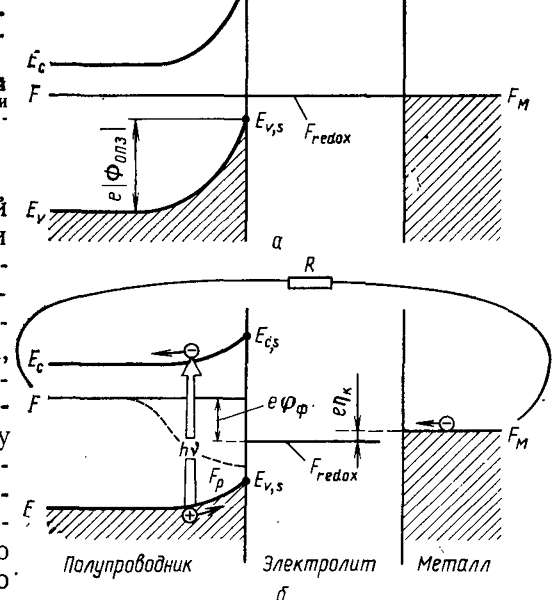


Рис. 3.2. Энергетическая диаграмма фотоэлектрохимического элемента с обратимой окислительно-восстановительной системой в растворе:

а — в темноте при разомкнутой цепи; *б* — при освещении при замыкании на внешнюю нагрузку.

полупроводниковый электрод в состоянии квазиравновесия находится как бы одновременно при двух различных потенциалах, один из которых управляет реакцией, протекающей через зону проводимости, а второй — реакцией, протекающей через валентную зону. Это уникальное свойство полупроводниковых электродов не имеет аналогии в электрохимии металлов*.

Пользуясь концепцией квазиуровней Ферми, рассмотрим в качественной форме протекание важнейших типов фотоэлектрохимических реакций на полупроводниках. Вначале обратимся к случаю, когда уже в темноте между полупроводником и раствором устанавливается равновесие. Это происходит, когда раствор содержит хорошо обратимую окислительно-восстановительную систему; при этом полупроводник принимает равновесный потенциал этой системы: $\varphi = \varphi^0$, или, что то же, $F = F_{redox}$.

Рассмотрим подробнее действие такого фотоэлемента на примере системы: GaAs n-типа — щелочной раствор Se^{2-} + Se_2^{2-} — металлический катод. В темноте в ячейке устанавливается равновесие

$$Se_2^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2Se^{2-}$$

Оба электрода принимают равновесный потенциал этой окислительно-восстановительной системы, так что уровни Ферми металла (F_M) и GaAs (F) и уровень $F_{redox} = F_{Se^{2-}/Se_2^{2-}}$ в рас-

* Положение уровня Ферми F полупроводникового электрода может быть непосредственно измерено, как его потенциал; но о положении квазиуровня Ферми неосновных носителей можно судить лишь по косвенным признакам (например, по значению равновесного потенциала реакции, которая протекает на этом электроде с участием неосновных носителей).

творе сравниваются (см. рис. 3.2, *а*). Равновесный потенциал окислительно-восстановительной системы выбран положительнее потенциала плоских зон полупроводника, $\varphi^0_{Se^{2-}/Se_2^{2-}} > \varphi_{пз}$, так что в полупроводнике образуется обедненный слой, и это обеспечивает хорошее разделение генерированных светом электронов и дырок. При освещении генерированные светом электроны и дырки в электрическом поле обедненного слоя движутся во взаимно противоположных направлениях: в данном случае дыркн — к границе раздела, а электроны — в объем полупроводника (см. рис. 3.2, *б*). Возникающее в результате такого разделения электрическое поле частично компенсирует исходное поле, изгиб зон $e|\Phi_{опз}|$ при освещении уменьшается, т. е. зоны разгибаются. Разгибание зон, в свою очередь, ведет к изменению взаимного расположения и других энергетических уровней в системе. Действительно, положение уровня Ферми F относительно границ зон в глубине полупроводника задано [см. формулу (1)], поэтому разгибаясь, зоны при освещении «тянут» за собой уровень Ферми, последний сдвигается относительно своего положения в неосвещенном электроде, как показано на рис. 3.2, *б*. Сдвиг ΔF, как уже отмечалось, может быть непосредственно измерен с помощью электрода сравнения, а именно: $\Delta F = e|\varphi_ф|$, где $\varphi_ф$ — фотопотенциал (здесь для простоты рассматривается случай «закрепления границ зон на поверхности», при котором скачок потенциала в слое Гельмгольца не изменяется при освещении, а весь фотопотенциал сосредоточен в области пространственного заряда в полупроводнике).

В результате фотогенерации электронно-дырочных пар в приповерхностной области освещаемого полупроводника формируются квазиуровни неосновных и основных носителей F_p и F_n. Поскольку $F_p < F_{redox}$, а $F_n \approx F > F_{redox}$, при освещении должны ускоряться как прямая, так и обратная реакцин в окислительно-восстановительной системе. При замыкании цепи ячейки на внешнюю нагрузку R электроны через внешнюю цепь переносятся на металлический катод ячейки, где восстанавливают Se_2^{2-} до Se^{2-}; дырки же переходят из полупроводникового фотоанода в раствор, в результате чего ионы Se^{2-} окисляются до Se_2^{2-}. Происходит преобразование энергии квантов света в электрическую энергию, причем разность потенциалов на фотоэлементе равна величине $I_ф R$ (где $I_ф$ — фототок), а величина преобразуемой мощности равна $I^2_ф/R$. В условиях «закрепления границ зон» максимальное значение $|\varphi_ф|$ (фотопотенциал при разомкнутой внешней цепи) равняется по абсолютной величине, как видно из рис. 3.2, *б*, значению скачка потенциала в слое пространственного заряда $|\Phi_{опз}|$, т. е. разности $|\varphi^0 - \varphi_{пз}|$. Для повышения эффективности преобразования энергии в фотоэлементе следует так подобрать сочетание полупроводника и состава окислительно-восстановительной системы в растворе, чтобы эта разность была как можно больше.

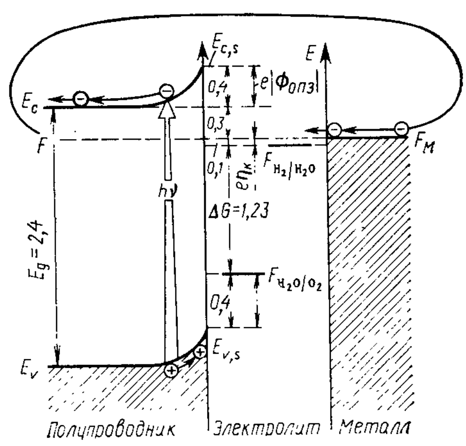


Рис. 3.3. Энергетическая диаграмма фотоэлектрохимического элемента для разложения воды [12]. (Изображено состояние короткого замыкания при освещении. Значения разностей энергетических уровней указаны в электронвольтах.)

Рассмотрим теперь случай, когда реакция на катоде не является обратной по отношению к реакции на фотоаноде, т. е. на электродах ячейки при ее освещении протекают две разные реакции. Такая ситуация в принципе возможна, если ни одна из имеющихся в растворе окислительно-восстановительных систем не является обратимой на полупроводниковом электроде. Тогда в темноте равновесие в системе не устанавливается, электрод ведет себя как идеально поляризуемый, а его стационарный потенциал определяется, например, адсорбцией следов кислорода. Так ведут себя оксидные полупроводники в растворах электрохимически неактивных электролитов. Для дальнейшего важно, чтобы при стационарном потенциале в полупроводнике установился обедненный слой, необходимый для разделения генерированных светом носителей.

На рис. 3.3 изображена энергетическая диаграмма некоторого «оптимального» полупроводникового фотоанода, характеристики которого подобраны так, чтобы неизбежные потери при преобразовании энергии света в химическую энергию (см. разд. 3.8.1) оказались минимальными. В растворе показаны уровни электрохимического потенциала реакций окисления и восстановления воды:

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^- \quad F_{H_2/H_2O}$$
$$2H_2O + 4h^+ \longrightarrow O_2 + 4H^+ \quad F_{H_2O/O_2} \qquad (11)$$

В темноте уровни Ферми полупроводникового анода и металлического катода занимают произвольное положение относительно этих уровней. При освещении генерируются электроны и дырки, которые разделяются в поле обедненного слоя; зоны разгибаются, и уровень Ферми смещается вверх, а вместе с ним и квазиуровень электронов F_n (именно это состояние изображено на рис. 3.3). Квазиуровень дырок F_p, наоборот, опускается тем ниже, чем выше скорость фотогенерации дырок.

При некоторой интенсивности освещения квазиуровень дырок F_p на поверхности полупроводника может достичь уровня F_{H_2O/O_2} реакции окисления воды, а квазиуровень электронов F_n,

вследствие смещения уровня Ферми F, достигает уровня F_{H_2/H_2O} реакции восстановления воды (эта реакция при замыкании внешней цепи переносится на металлический катод). Начинается одновременное протекание в ячейке двух реакций. Таким образом, неравновесные электроны и дырки, генерируемые в полупроводнике при его освещении, расходуются на стимулирование соответствующих парциальных реакций (11), которые в совокупности составляют процесс разложения воды на водород и кислород. Происходит преобразование энергии света в химическую энергию продуктов фотоэлектролиза.

Вместо разложения воды в ячейке может протекать и другой процесс, например, фотокоррозия полупроводникового электрода (см. разд. 3.5).

При расположении зоны проводимости над уровнем F_{H_2/H_2O}, как показано на рис. 3.3, энергия электронов в ней (или, что то же, в металлическом катоде) достаточна для восстановления воды, и эта реакция идет при освещении самопроизвольно. Условием этого является выполнение соотношения $\varphi_{пз} < \varphi^0_{H_2/H_2O}$. (Для полупроводникового фотокатода p-типа аналогичным условием будет $\varphi_{пз} > \varphi^0_{H_2O/O_2}$.) Если же это условие не выполняется, то энергии основных носителей недостаточно для проведения парциальной реакции, и фоторазложение воды возможно, лишь если в дополнение к освещению фотоэлектрода приложить к ячейке напряжение от внешнего источника.

Сопоставляя два рассмотренных типа фотоэлектрохимических процессов, лежащих в основе элементов для преобразования световой энергии в электрическую и в химическую, отметим их общие черты: а) использование электрического поля обедненного слоя в полупроводнике для разделения генерированных в акте поглощения света зарядов; б) перевод электрохимической реакции, которая протекает с участием основных носителей, на металлический противоэлектрод, чем достигается, во-первых, пространственное разделение продуктов фотоэлектролиза и, во-вторых, некоторое снижение потерь на перенапряжение хотя бы для одной из парциальных реакций (так как металлический электрод обычно превосходит полупроводниковый по электрокаталитической активности).

Помимо использованного выше для качественного рассмотрения фотоэлектрохимических реакций квазитермодинамического подхода, в литературе широко применяется и другой, кинетический подход. Он основан на вычислении фототока полупроводникового электрода в некоторой модели, которая более или менее адекватно учитывает различные электронные процессы внутри освещаемого полупроводника и на границе раздела (фотогенерацию; рекомбинацию на поверхности, в области пространственного заряда и в объеме полупроводника; процессы туннелирования; участие поверхностных состояний; перенос зарядов через межфазный потенциальный барьер и др.). Для

ряда систем такой расчет количественно передает наблюдаемые на опыте закономерности и может быть использован для определения характеристик полупроводникового фотоэлектрода и протекающей на нем реакции (см. [1, разд. 6.1] и более поздние работы [13—16]).

3.5. ФОТОКОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Уязвимым местом полупроводниковых преобразователей солнечной энергии является коррозия полупроводниковых электродов, которая особенно интенсивно протекает именно при освещении (так называемая фотокоррозия). Многие полупроводниковые соединения способны разлагаться и при анодной, и при катодной поляризации. При этом обычно реакция катодного разложения протекает с участием электронов зоны проводимости, анодного — с участием дырок валентной зоны. Например, при сильной катодной поляризации некоторых оксиднометаллических электродов в водных растворах они разлагаются с выделением металла на поверхности электрода; при анодной поляризации разложение материала электрода сопровождается переходом ионов металла в раствор. Подобные процессы существенно ограничивают продолжительность службы фотоэлементов.

В качественной форме критерии предрасположенности полупроводника к коррозии удобно дать, применяя квазитермодинамический подход [1, разд. 7.1 и 7.2] и рассматривая реакцию коррозии как один из примеров окислительно-восстановительных реакций. Так, реакциям катодного и анодного разложения

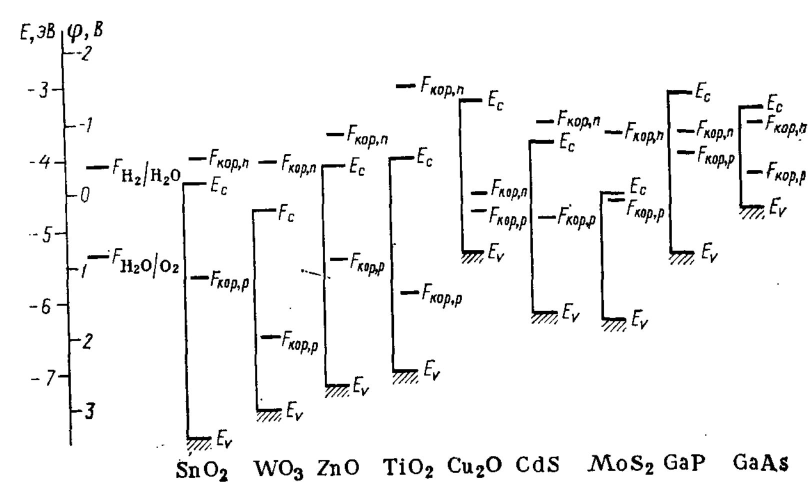


Рис. 3.4. Рассчитанные уровни электрохимического потенциала для реакций анодного ($F_{кор,p}$) и катодного ($F_{кор,n}$) разложения полупроводниковых материалов в сравнении с уровнями дна зоны проводимости (E_c) и потолка валентной зоны (E_v) [17].

полупроводника, протекающим с участием соответственно электронов и дырок, можно приписать некоторый уровень электрохимического потенциала, $F_{кор,n}$ и $F_{кор,p}$, связанный с соответствующими равновесными потенциалами реакций соотношением типа (5). Для ряда важнейших полупроводниковых электродных материалов значения $F_{кор,n}$ и $F_{кор,p}$, вычисленные из термохимических данных, отложены на рис. 3.4 [17]. Термодинамическое условие возможности протекания реакций коррозии, по аналогии с (7), выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} &\text{для катодного разложения } F > F_{кор,n}, \quad \text{или} \quad \varphi < \varphi^0_{кор,n} \\ &\text{для анодного разложения } F < F_{кор,p}, \quad \text{или} \quad \varphi > \varphi^0_{кор,p} \end{aligned} \qquad (12)$$

Таким образом, если в ходе поляризации полупроводникового электрода уровень Ферми достигает уровня $F_{кор,n}$ или $F_{кор,p}$, можно ожидать коррозионного разрушения электрода. (Следует, однако иметь в виду, что на практике в силу кинетических ограничений реакция может быть заторможена. Во многих случаях именно кинетические, а не термодинамические особенности электродной реакции фактически определяют коррозионное, а также и фотокоррозионное поведение полупроводниковых электродов.)

В простейшем случае диапазон возможного изменения положения уровня Ферми F, а следовательно, диапазон доступных значений потенциала электрода ограничен запрещенной зоной полупроводника. Если уровень $F_{кор,n}$ или $F_{кор,p}$ расположен напротив зоны проводимости или валентной зоны, то он недостижим (во всяком случае, при упомянутом выше «закреплении границ зон» на поверхности), и полупроводник термодинамически защищен от коррозии. Таким образом, полупроводник абсолютно устойчив по отношению к коррозии, если уровни обеих реакций разложения лежат за пределами запрещенной зоны. Как видно из рис. 3.4, чаще встречаются случаи, когда полупроводник устойчив только по отношению к какому-нибудь одному типу разложения: чаще к катодному (например, SnO_2, WO_3, ZnO, TiO_2, CdS, MoS_2), иногда к анодному. Если же оба уровня $F_{кор,n}$ и $F_{кор,p}$ лежат в запрещенной зоне (как в случае Cu_2O, GaP, $GaAs$) то и при катодной, и при анодной поляризации полупроводник может подвергаться разложению.

Сходным способом рассматривается и фотокоррозия. В рамках квазитермодинамического подхода принимается, что причиной ускорения электродной реакции разложения полупроводника под действием света является сдвиг квазиуровней Ферми электронов F_n и дырок F_p. Поэтому условия (12) следует модифицировать. Для протекания реакции катодного разложения полупроводника с участием электронов зоны проводимости необходимо выполнение условия

$$F_n > F_{кор,n} \qquad (13а)$$

а для протекания реакции анодного фоторазложения с участием дырок

$$F_p < F_{кор,p} \qquad (13б)$$

Изложенный подход указывает, по крайней мере в принципе, путь для предотвращения коррозии (фотокоррозии). Здесь следует принять во внимание возможность протекания других реакций, конкурирующих с процессом фоторазложения. Например, с ростом освещенности по мере изменения положения квазиуровней F_n и F_p из всех возможных катодных реакций раньше может начаться та, равновесный потенциал которой наиболее положителен, а из всех возможных анодных — реакция с наиболее отрицательным равновесным потенциалом. Следовательно, процесс фотокоррозии полупроводника можно подавить, добавляя к раствору подходящие окислители или восстановители. Так, анодную фотокоррозию предотвращают с помощью восстановителей, потенциалы окисления которых отрицательнее потенциала анодного разложения: $\varphi^0 < \varphi^0_{кор,p}$, или $F_{redox} > F_{кор,p}$. Защитой от катодного фоторазложения служат окислители, восстанавливающиеся легче, чем материал полупроводника: $\varphi^0 > \varphi^0_{кор,n}$, или $F_{redox} < F_{кор,n}$. Такие системы-протекторы, окисляясь или восстанавливаясь, стабилизируют полупроводниковые фотоэлектроды, что используется в фотоэлектрохимических элементах для преобразования энергии света в электрическую энергию (см. разд. 3.9.1); один из примеров такого элемента — фотоанод из $GaAs$ в растворе $Se^{2-} + Se_2^{2-}$ — был кратко рассмотрен выше. Функцию протектора может выполнять и растворитель. Так, как видно из рис. 3.4, SnO_2, WO_3, TiO_2 подвержены анодному разложению, однако на практике их защищает от этого окисление воды, которое протекает легче ($F_{H_2O/O_2} > F_{кор,p}$).

3.6. ПРЕИМУЩЕСТВА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Фотоэлектрохимический способ преобразования солнечной энергии с помощью ячеек с полупроводниковыми электродами выступает в последнее десятилетие в качестве альтернативного хорошо известному способу преобразования с помощью твердофазных («фотовольтаических») полупроводниковых солнечных батарей. Потребность в такой альтернативе продиктована двумя обстоятельствами. Прежде всего, использующиеся в настоящее время солнечные батареи изготавливают из сверхчистых монокристаллических материалов с применением сложной технологии для реализации p—n-переходов, а потому они являются слишком дорогими, чтобы можно было рассчитывать на их широкое применение в энергетике ближайшего будущего. В фотоэлектрохимических элементах используется граница раз-

дела, которая формируется простым погружением полупроводника в раствор электролита, и не требуется наличие p—n-перехода. Кроме того, как оказалось, в ряде случаев поликристаллические электроды из материалов, не подвергнутых особой очистке, отличаются очень высокой эффективностью преобразования. Это связано отчасти с тем, что контакт полупроводника с жидкой фазой обладает своего рода «идеальной» структурой: в частности, отсутствуют механические напряжения, обусловленные рассогласованием кристаллических решеток двух контактирующих твердых фаз, и т. д. Все это существенно снижает скорость рекомбинации свободных носителей на межфазной границе и вследствие этого повышается к. п. д. преобразования.

Таким образом, фотоэлектрохимические преобразователи в принципе могут оказаться значительно дешевле, чем традиционные твердофазные, что особенно важно в связи с низкой удельной мощностью солнечного облучения и, как следствие этого, с необходимостью покрывать солнечными преобразователями большие пространства. Перспективы фотоэлектрохимического способа преобразования солнечной энергии в первую очередь определяются тем, насколько полно удастся на практике использовать это его потенциальное преимущество.

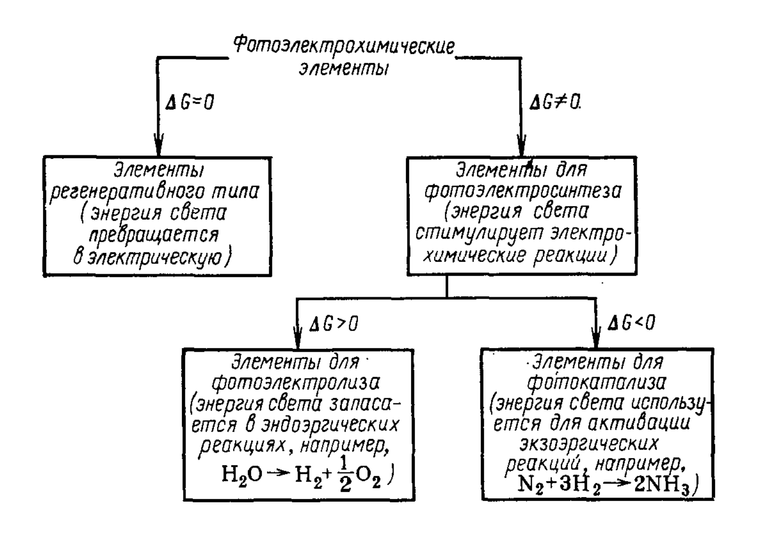
Далее, фотоэлектрохимический способ представляет известное удобство в том отношении, что одна из его разновидностей — фотоэлектролиз — позволяет превратить энергию света непосредственно в химическую энергию продуктов фотоэлектрохимической реакции и, таким образом, наряду с собственно преобразованием энергии решить и проблему ее аккумулирования. Необходимость аккумулирования энергии с очевидностью вытекает из того факта, что мощность солнечного облучения на поверхности земли сильно зависит от времени суток, погоды и пр.

Конечно, задачу аккумулирования энергии можно решить и традиционным способом, а именно с помощью электролизеров, питаемых электрической энергией от солнечных батарей. В литературе часто можно встретить утверждение (нигде, впрочем, не аргументированное), что одностадийный, чисто фотоэлектрохимический процесс преобразования сопровождается меньшими потерями, чем упомянутый двухстадийный. К этому вопросу мы еще вернемся.

3.7. ТИПЫ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В зависимости от того, протекает ли на электродах — освещаемом полупроводниковом и неосвещаемом металлическом — фотоэлектрохимического элемента одна и та же реакция (в прямом и обратном направлении) или две разные реакции, состав раствора в целом остается постоянным или же, напротив, изменяется (ср. разд. 3.4). Это позволяет предложить [18]

следующую классификацию фотоэлектрохимических элементов: 1) элементы, в которых при работе энергия Гиббса ΔG в растворе электролита не изменяется — фотоэлектрохимические элементы регенеративного типа, называемые также «жидкостными солнечными батареями», и 2) элементы, в которых энергия Гиббса в растворе электролита изменяется при работе — элементы для фотоэлектросинтеза:



В элементе регенеративного типа из всех окислительно-восстановительных систем, которые в принципе имеют место в данном фотоэлементе, эффективной оказывается только одна; ее компоненты и участвуют в электродных реакциях, причем на аноде восстанавливаются продукты катодной реакции, а на катоде окисляются продукты анодной. Тонкослойная конструкция элемента обеспечивает хороший массоперенос между электродами и малые потери на поглощение света раствором. Так происходит, например, в рассмотренном в разд. 3.4 фотоэлементе с электродом из GaAs в растворе ионов $Se^{2-}+Se_2^{2-}$. Результатом работы фотоэлемента является, как уже отмечено, превращение энергии света в электрическую энергию.

В фотосинтетическом элементе в полной реакции участвуют две различные окислительно-восстановительные системы, так что реакция на аноде не является обратной по отношению к реакции на катоде. В зависимости от знака ΔG выделяют фотоэлементы для фотоэлектролиза ($\Delta G>0$) и для фотокатализа ($\Delta G<0$). В элементах для фотоэлектролиза полная реакция идет «противотермодинамически» именно за счет поглощенной световой энергии (например, фоторазложение воды на H_2 и O_2), поэтому энергия запасается. Напротив, при фотокатализе этого не происходит, а энергия света тратится на преодоление

активационного барьера реакции (которая могла бы идти и в темноте, но заторможена в кинетическом отношении).

История развития полупроводниковых фотоэлектрохимических элементов для преобразования солнечной энергии началось с создания элемента для фотоэлектролиза воды с фотоанодом из TiO_2 [19]. Любопытна судьба этой статьи. Как видно из ее названия («Электрохимическое свидетельство о механизме первичных стадий фотосинтеза»), авторы предполагали, что в основе фотосинтетического процесса в зеленых растениях могут лежать фотоэлектрохимические реакции (в частности, фотовыделение кислорода) на границе раздела полупроводник (хлорофилл)/водный раствор. Сейчас с почти полной уверенностью можно сказать, что эта точка зрения неправильна, так как в растениях нет полупроводниковой фазы, как таковой, и преобразование световой энергии с участием хлорофилла протекает на молекулярном уровне. Тем не менее через 3—4 года эта статья оказалась в центре внимания фотоэлектрохимиков, но уже не в связи с механизмом фотосинтеза, а как указание на возможность нового способа преобразования солнечной энергии, чему психологически немало способствовал энергетический кризис середины 70-х годов. Можно сказать, что эта статья, явившись своего рода «фотокатализатором», вызвала к жизни целое новое направление в фотоэлектрохимии полупроводников.

В дальнейшем интересы большинства исследователей сосредоточились опять-таки вокруг фотоэлектролиза воды как потенциального источника водорода для «водородной» энергетики, а в более общем плане — всей «водородной» экономики будущего. И лишь в конце 70-х годов центр тяжести был перенесен в область исследования фотоэлементов регенеративного типа, для которых были достигнуты большие значения к. п. д. преобразования солнечной энергии. В свою очередь, эти работы позволили по-новому подойти к проблеме фотоэлектролиза, которая в настоящее время опять выдвинулась на передний план.

3.8. ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОЛИЗА. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ В ХИМИЧЕСКУЮ

3.8.1. ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ

Фотоэлектрохимические элементы, предназначенные для получения водорода за счет солнечной энергии, вплоть до самого последнего времени создавались почти исключительно с фотоанодами из оксидных полупроводников. Основное преимущество таких материалов состоит в том, что, будучи обычно высшими оксидами, они практически не подвергаются коррозии даже в условиях высоких анодных потенциалов.

Коэффициент полезного действия фотоэлектролиза вычисляется по формуле

$$\eta = (\Delta G/e - \varphi_{\text{внешн.}})\, I_{\text{ф}}/J \qquad (14)$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса реакции в фотоэлементе, в расчете на 1 электрон; $\varphi_{\text{внешн}}$ — напряжение, прикладываемое к фотоэлектрохимическому элементу от внешнего источника; $I_{\text{ф}}$ — фототок; J — мощность потока световой энергии.

Внешнее напряжение необходимо прикладывать к ячейке при неблагоприятном расположении зоны основных носителей относительно уровня электрохимического потенциала соответствующей парциальной реакции фотоэлектролиза либо при недостаточной ширине запрещенной зоны E_g по сравнению с ΔG.

Сводка полученных результатов содержится в [1]. Электрод из монокристаллического $SrTiO_3$ имеет наивысшее для этого типа электродов значение к. п. д.: $\eta = 20\%$ (монохроматический УФ-свет с энергией квантов 3,8 эВ, отвечающей максимуму фоточувствительности $SrTiO_3$).

Что касается наиболее исследованного фотоанода из TiO_2 (рутил), то при весьма высокой химической стойкости он отличается одним принципиальным недостатком: его потенциал плоских зон положительнее обратимого водородного потенциала, поэтому выделение водорода на катоде, а следовательно, и протекание процесса фоторазложения воды невозможны без приложения внешнего напряжения*. Вместе с тем именно на примере TiO_2 было показано, что поликристаллические (в частности, керамические) электроды при надлежащей технологии изготовления мало уступают по эффективности монокристаллическим: квантовый выход фототока составляет соответственно 0,75 и ≈ 1 (см., например, [20]).

Общим недостатком перечисленных фотоанодных материалов (а также и других коррозионно-стойких оксидов — $BaTiO_3$, $KTaO_3$ и др.) является большая ширина запрещенной зоны — 3 эВ и более, в силу чего они фоточувствительны только в УФ-области спектра и практически непригодны для преобразования солнечной энергии. Делались неоднократные попытки найти материалы для фотоанодов с более узкой запрещенной зоной, чувствительные к видимому свету, при сохранении главного условия коррозионной стойкости — принадлежности их к классу оксидов. Однако эти попытки натолкнулись на непреодоленное до сих пор препятствие, по-видимому, принципиального

* В литературе, однако, встречаются утверждения противоположного характера, особенно в приложении к суспензионным системам (см. разд. 3.8.8). Это противоречие, по всей вероятности, возникло в результате следующего. Диоксид титана имеет две наиболее распространенные кристаллические модификации — рутил и анатаз, причем потенциал плоских зон более подробно исследованного в электрохимическом отношении рутила положительнее, а анатаза — несколько отрицательнее водородного. Таким образом, анатазовый фотоанод позволяет разлагать воду и без внешнего напряжения; к сожалению, фоточувствительность его значительно ниже, чем рутила.

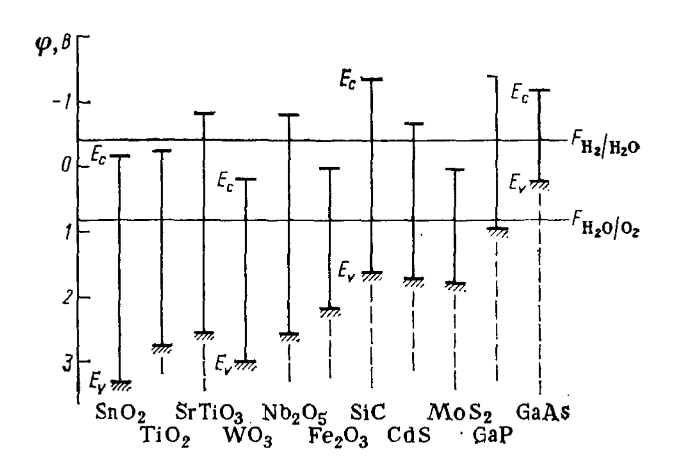


Рис. 3.5. **Энергетические уровни границ зон E_c и E_v оксидных полупроводников относительно уровней электрохимического потенциала реакций восстановления и окисления воды (в нейтральных растворах) [21].**

характера. Оказалось, что у оксидных полупроводников в водных растворах потолок E_v валентной зоны, образованной $2p$-орбиталями кислорода, в силу каких-то не до конца выясненных причин стабилизирован; притом он расположен много ниже уровня электрохимического потенциала системы H_2O/O_2 (рис. 3.5), с чем связана большая потеря энергии при протекании реакции фоторазложения воды. Поэтому при переходе к узкозонным оксидам (WO_3, Fe_2O_3 и др.) положение E_v практически не изменяется, а дно зоны проводимости E_c снижается и вместе с тем потенциал плоских зон становится положительнее, так что выигрыш в чувствительности к видимому свету, связанный с уменьшением E_g, с избытком компенсируется проигрышем из-за необходимости использовать напряжение от внешнего источника.

Были предложены способы сенсибилизировать широкозонные полупроводники к видимому свету путем изменения самого механизма возникновения неравновесных носителей, а именно: введением примесей в полупроводник (с тем, чтобы заменить «собственное» поглощение полупроводника на примесное) и введением красителей в раствор электролита (здесь используется фотовозбуждение не полупроводника, а молекул красителя с последующей необратимой передачей электрона или дырки от красителя в полупроводник) [1, разд. 9.3.1]. Однако оба способа оказались неэффективными, так как и примеси в полупроводнике, и краситель в тонком «рабочем» слое раствора, непосредственно прилегающем к поверхности полупроводника, поглощают незначительную часть падающего света, поэтому квантовый выход сенсибилизированного фототока обычно не превышает немногих процентов.

Помимо изложенных трудностей, сводящихся к не вполне удовлетворительным характеристикам конкретных полупроводниковых электродных материалов, при фотоэлектролизе воды наиболее острой является принципиальная проблема согласования энергетики электрохимической реакции со спектром солнечного излучения. Распределение фотонов по энергиям в солнечном спектре таково, что оптимальная пороговая энергия при квантовом процессе преобразования (соответственно которой выбирается ширина запрещенной зоны полупроводникового электрода) лежит в интервале 1,1—1,4 эВ. Изменение энергии Гиббса ΔG реакции электрохимического разложения воды на водород и кислород (в расчете на 1 электрон) составляет $F_{H_2/H_2O} - F_{H_2O/O_2} = 1{,}23$ эВ, т. е., вообще говоря, попадает в указанный интервал. Однако на практике проведение этого процесса сопровождается значительными энергетическими потерями. Эти потери для изображенной на рис. 3.3 ячейки, как следует из энергетического баланса процесса, равны

$$h\nu_{\text{мин}} - \Delta G = e\,|\Phi_{\text{ОПЗ}}| + (E_c - F) + e\eta_{\text{к}} + \Delta E \qquad (15)$$

где $h\nu_{\text{мин}} = E_g$; $e|\Phi_{\text{ОПЗ}}|$ — изгиб зон; $\eta_{\text{к}} = (F_{\text{М}} - F_{H_2/H_2O})/e$ — катодное перенапряжение; $\Delta E = F_{H_2O/O_2} - E_{v,s}$.

Поэтому необходимая для фотоэлектрохимического разложения воды энергия кванта и, следовательно, ширина запрещенной зоны возрастают примерно до 2 эВ (см., например, [1, 21]), т. е. значительно превосходят приведенное выше оптимальное значение. Другими словами, в солнечном спектре лишь сравнительно небольшая доля более жестких квантов непосредственно пригодна для фотоэлектролиза воды. Было предложено несколько путей с целью обойти это препятствие и таким образом повысить эффективность фотоэлектролиза.

3.8.2. ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ

При проведении процесса в режиме фотостимулированного электролиза для возбуждения фотоэлектрохимической реакции используют кванты видимого и ИК-света, несущего основную часть энергии солнечной радиации, а недостающая (до необходимых 2 эВ) энергия доставляется от внешнего источника. Наибольшие успехи на этом пути достигнуты в работе [22]. Важным шагом вперед здесь явился переход от фотоанодов (полупроводники n-типа) к фотокатодам (полупроводники p-типа). Фотокатоды работают в восстановительной атмосфере и вследствие этого в гораздо меньшей степени подвержены коррозии. Поэтому стало возможным использовать полупроводниковые материалы с оптимальными фотоэлектрохимическими свойствами, такие, например, как InP ($E_g = 1{,}35$ эВ), хотя они и не отличаются высокой коррозионной стойкостью. Кроме того, была применена специальная обработка поверхности фотокатода

для повышения ее электрокаталитической активности в отношении реакции выделения водорода. С этой целью на поверхность осаждали микрочастицы платиновых металлов (Rh, Ru, Pt), а также Re. Катализатор снижает кинетические затруднения реакции, понижая энергию активации. На это указывает, в частности, связь между фототоком на полупроводниковом (Si *p*-типа) фотокатоде и током обмена водородной реакции на электродах из металлов, использованных в качестве катализаторов [23]. Контакт InP с наводороженными микрочастицами платиновых металлов, видимо, задает оптимальный изгиб зон в полупроводнике и тем повышает эффективность разделения зарядов. Помимо нанесения металла, поверхность InP подвергают мягкому окислению; образующийся сверхтонкий слой оксида способствует снижению скорости поверхностной рекомбинации.

Как следует из сравнения вольт-амперных характеристик фотокатода из InP и «обычного» из Pt, фотовыделение H_2 происходит с большим (до 0,6 В) «недонапряжением». Авторы [22, 24] приводят значения некоторого условного к. п. д. преобразования солнечной энергии, вычисленного по значению «недонапряжения»: с использованием катализаторов Rh, Re и Ru он составляет соответственно 16, 14 и 12%. Следует отметить, что эти значения не есть к. п. д., вычисляемый, как это принято, по формуле (14), и характеризуют не процесс преобразования солнечной энергии в фотоэлектрохимическом элементе в целом, а лишь свойства отдельного фотокатода. Истинное значение к. п. д., рассчитанное нами на основе приведенных в [24] значений рабочих потенциалов, приблизительно в 2 раза ниже указанных значений, т. е. равно 6—8%.

В литературе имеются также сообщения [25—27] об эффективных фотокатодах из Si *p*-типа.

В самое последнее время удалось использовать нестойкие, но обладающие хорошими фотоэлектрическими свойствами полупроводники и в качестве фотоанодов в ячейках для фотостимулированного электролиза водных растворов. В частности, кремний *n*-типа, защищенный тонким слоем платины, с промежуточным тонким («туннельным») слоем оксида, применен [28] для фоторазложения растворов HBr и HI на водород и галоген*.

3.8.3. ПРОЦЕССЫ ДВУХКВАНТОВОГО ТИПА

Объединяя в одном фотоэлектрохимическом элементе два фотоэлектрода (анод из полупроводника *n*-типа и катод из полупроводника *p*-типа), можно при удачном подборе характеристик обоих электродов добиться эффективного сложения фотопотенциалов и таким образом набрать в сумме необходимое для фотоэлектролиза воды напряжение. Основные трудности заключаются в подборе электродной пары и состава раствора для того, чтобы оптимизировать систему сразу по многим параметрам, а именно найти оптимальное положение границ зон $E_{v,s}$ и $E_{c,s}$ относительно уровней в растворе F_{H_2O/O_2} и F_{H_2/H_2O}, а также согласовать квантовые выходы фототока на обоих электродах. До последнего времени этого не удавалось сделать, и лишь в работе [30] получены обнадеживающие результаты (правда, не для фотоэлектролиза воды): в фотоэлектрохимическом элементе с фотоанодом из $MoSe_2$ (или WSe_2) *n*-типа и фотокатодом из InP *p*-типа самопроизвольно (без внешнего напряжения) HBr и HI разлагаются на элементы.

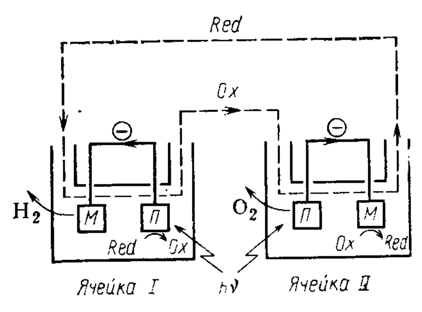


Рис. 3.6. Схема установки для фоторазложения воды в двухквантовом процессе [31] (*M*, П — металлический и полупроводниковый электроды соответственно; диафрагмы, разделяющие электроды, на схеме не показаны)

Другой способ — разбиение полного процесса разложения воды на два этапа, каждый из которых проводится в отдельной фотоэлектрохимической ячейке. Обе ячейки сочетаются воедино с использованием некоторой окислительно-восстановительной системы, в которой окисленный и восстановленный компоненты выполняют роль переносчика заряда: они не расходуются в суммарном процессе, а лишь обеспечивают последовательное «включение» развиваемых в обеих ячейках химических потенциалов [1, 31]. Такая установка (рис. 3.6) фактически моделирует сочетание двух фотосистем в известной *Z*-схеме фотосинтеза в зеленых растениях.

В каждом из рассмотренных способов применяется по два фотоэлектрода, потому полный процесс формально является двухквантовым, что и позволяет обеспечить необходимый выигрыш в энергии (однако при удвоенной по сравнению с используемой в одноквантовом процессе площади освещаемой поверхности электродов).

3.8.4. ДВУХСТАДИЙНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ: ГЕНЕРАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ И СОБСТВЕННО ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ

В традиционном элементе для фотоэлектролиза приходится решать трудную задачу совмещения в одном и том же полупроводниковом материале хороших фотоэлектрических и элект-

* Согласно данным [29] фотоэлемент этого типа в сочетании с иод-водородным топливным элементом использован фирмой «Texas Instruments» (США) для создания демонстрационного солнечного преобразователя с аккумулированием (TISES).

рокаталитических характеристик. Если же заменить единую фотоэлектрохимическую ячейку сочетанием солнечной батареи (твердофазной или «жидкостной» [32]) и электролизера, то функции выработки электрического напряжения и электрохимического разложения воды, которые в элементе для фотоэлектролиза совмещены, распределяются между двумя специализированными аппаратами. Это позволяет набрать требуемое напряжение путем последовательного включения нескольких солнечных батарей, а также дает большую свободу при подборе фотоэлектрических и электрокаталитических характеристик применяемых материалов.

Предлагаемое направление не следует рассматривать как стратегическую альтернативу чисто фотоэлектрохимическому способу преобразования солнечной энергии. Вместе с тем поскольку технология твердофазных солнечных батарей и электролизеров разработана гораздо более основательно, чем фотоэлектрохимических элементов для фотоэлектролиза, в ближайшей перспективе этот двухстадийный способ преобразования, несмотря на все еще высокую стоимость солнечных батарей, может получить известное распространение, в то время как сравнительно более отдаленное будущее останется за прямым фотоэлектрохимическим способом преобразования солнечной энергии.

При создании установок типа солнечная батарея+электролизер для получения водорода за счет солнечной энергии ключевым является вопрос их оптимизации [33, 34]. Путем удачного подбора характеристик компонентов установки удалось добиться весьма высокой эффективности преобразования вырабатываемой солнечной батареей электроэнергии в химическую энергию водорода: к. п. д. «солнце — водород» достигает 65—80% (в расчете на ΔG=1,23 эВ) от к. п. д. солнечной батареи [35].

3.8.5. ДЕГИДРИРОВАНИЕ И ДРУГИЕ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Такой подход связан с отказом от идеи фотоэлектролиза воды и выбором другой электрохимической реакции, сопровождающейся сравнительно небольшим изменением ΔG и, следовательно, требующей приложения меньшего фотонапряжения. В качестве таковой, поскольку желаемым продуктом является все же водород, было предложено использовать дегидрирование дешевых и доступных органических и неорганических веществ — отходов производства. Фотоэлектрохимические процессы подобного типа интенсивно исследуются в последние годы. Среди процессов фотоэлектросинтеза весьма перспективными представляются, помимо уже упомянутого выше разложения галогенводородных кислот, следующие: окисление SO_2 [36], восстановление CO_2 [37], декарбоксилирование карбоновых кислот (так называемая фотореакция Кольбе) [38], связывание молекулярного азота [39, 40], реакции фотогенерированных радикалов [41]. Для их проведения в ряде случаев удается использовать полупроводники с более узкой запрещенной зоной, чем необходимо для фоторазложения воды. Эти работы находятся еще на начальной стадии.

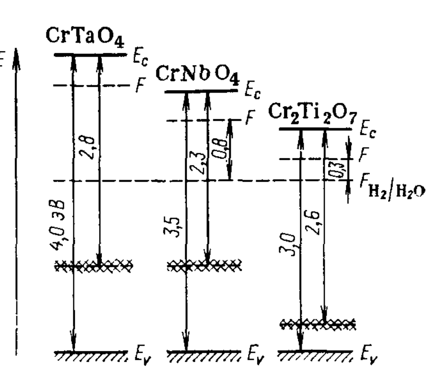


Рис. 3.7. Энергетическая диаграмма двойных оксидов. Верхний край валентной *d*-зоны показан двойной штриховкой.

3.8.6. СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ С ДВУМЯ КАТИОННЫМИ ПОДРЕШЕТКАМИ В КАЧЕСТВЕ ФОТОАНОДОВ

Выше отмечалось, что неблагоприятный характер взаимосвязи между шириной запрещенной зоны и потенциалом плоских зон не дает возможности непосредственно использовать оксидные полупроводники в качестве фотоанодов для разложения воды. Излагаемый кратко ниже подход [12, 42] ставит своей целью разработку фотоанодов, которые, сохраняя преимущества широкозонных оксидных полупроводников (отрицательное значение потенциала плоских зон, химическая стойкость), были бы свободны от их главного недостатка (нечувствительность к видимому свету, слишком низкое расположение потолка валентной зоны). Он заключается в синтезе двойных оксидов на основе, например, TiO_2 или Nb_2O_5 с тем, чтобы, используя характерное для этих соединений высокое расположение зоны проводимости, определяемое энергией орбиталей катиона (Ti, Nb), создать за счет *d*-орбиталей второго катиона дополнительную валентную зону. Эта зона расположена в запрещенной зоне оксида-матрицы выше кислородной 2*p*-зоны (рис. 3.7). Фотоэлектролиз воды происходит в результате возбуждения электронов этой дополнительной валентной *d*-зоны и перехода их в зону проводимости. Изучение фотоэлектрохимического поведения ряда подобных материалов ($Cr_2Ti_2O_7$, $CrNbO_4$ и др.) показало, что действительно пороговая энергия возбуждения фототока сравнительно невелика и вместе с тем потенциалы плоских зон отрицательнее водородного потенциала. Это дает принципиальную возможность вести фотоэлектролиз воды под действием видимого света без приложения внешнего напряжения; но все же до настоящего времени не удалось добиться достаточно высокого квантового выхода фототока, вероятно, из-за несовершенной структуры применявшихся керамических электродов.

3.8.7. *d*-ПОЛУПРОВОДНИКИ СО «СЛОИСТОЙ» КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

Обсуждавшиеся в предыдущем разделе фотоэлектрохимические реакции с участием возбужденных электродных *d*-состояний полупроводника привлекли в последние годы внимание в связи с интересным электродным поведением дихалькогенидов переходных металлов (таких, как MoS_2, $MoSe_2$, WSe_2) и родственных соединений [43]. Характерной особенностью их является, прежде всего, наличие наряду с катионной зоной проводимости и валентной зоной, образованной *p*-орбиталями аниона халькогена, также и второй валентной зоны, образованной *d*-орбиталями катиона и лежащей выше анионной валентной зоны (иногда частично перекрывающейся с ней). Ширина запрещенной зоны в большинстве рассматриваемых соединений составляет 1—2 эВ, что как раз подходит для преобразования солнечной энергии. Под действием света происходит переход электронов из валентной *d*-зоны в зону проводимости. Предполагалось, что образующиеся в валентной *d*-зоне дырки (в отличие от дырок в *p*-зоне таких *sp*-полупроводников, как CdS, CdSe и др.) не ослабляют химической связи между катионом и халькогеном (вследствие большей степени локализации *d*-электронов) и не приводят к ее разрыву, и потому рассматриваемые соединения не будут подвергаться фотокоррозии. Эти ожидания, однако, не оправдались для большинства исследованных соединений. В водных растворах они (в частности, MoS_2, $MoSe_2$, WSe_2) подвергаются фоторазложению, с тем лишь отличием от CdS и CdSe, что халькоген, например сера, не выделяется на поверхности электрода в элементном состоянии, а образует сульфаты. Поэтому эти полупроводниковые электроды можно применять лишь в фотоэлементах регенеративного типа, где их защищают от фоторазложения с помощью специально введенных в раствор окислительно-восстановительных систем. Только PtS_2 и RuS_2 оказались стабильными некорродирующими фотоанодами, на которых происходит фотоокисление воды до кислорода [44] (в режиме фотостимулированного электролиза).

Другой, весьма примечательной особенностью полупроводников данного класса является то, что их кристаллическая решетка слоистая. Она сложена из плотно упакованных «сэндвичей» (слой атомов металла между двумя слоями атомов халькогена), разделенных сравнительно большими промежутками и связанных между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Это обусловливает значительную анизотропию свойств — механических, электрических, поверхностных; в частности, на фотоэлектродах с ван-дер-ваальсовой (полученной сколом параллельно слоям) поверхностью электрохимические реакции идут гораздо эффективнее, чем на электродах с поверхностью, срезанной под углом к слоям и потому обладающей большим числом «ступеней», — там преобладает рекомби-

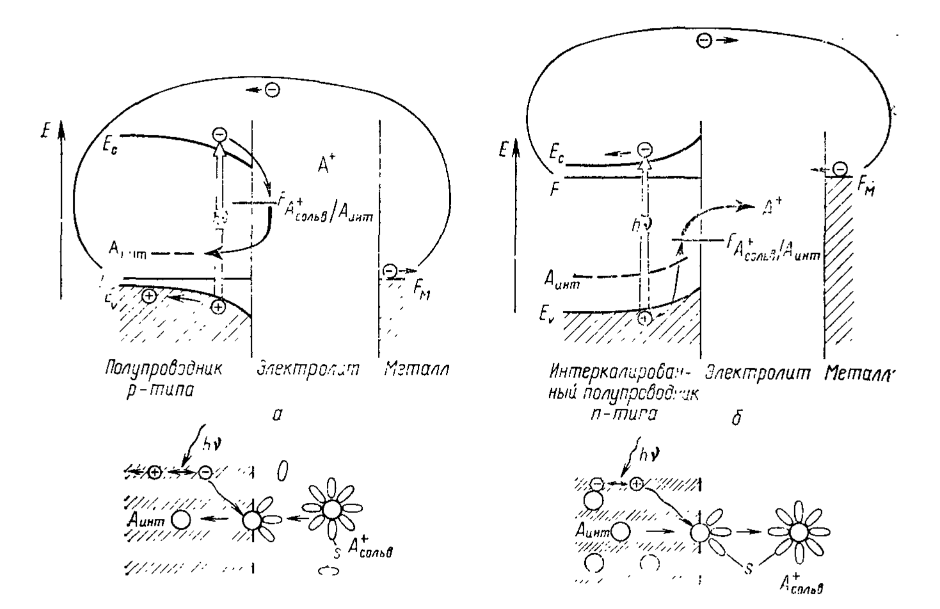


Рис. 3.8. **Энергетические диаграммы и схема процессов интеркаляции полупроводника *p*-типа (*а*) и фотодеинтеркаляции полупроводника *n*-типа (*б*) [46].**

[$F_{A^+_{сольв}/A_{инт}}$ — уровень электрохимического потенциала внедренного атома в запрещенной зоне полупроводника, жирной стрелкой обозначены процессы внедрения (*а*) и выхода (*б*) атомов $A_{инт}$; *S* — молекула растворителя].

нация. Кроме того, слоистый характер кристаллической решетки сообщает этим соединениям примечательную черту: способность к интеркаляции (внедрению посторонних атомов). Интеркаляция может происходить под действием катодной поляризации с помощью внешнего источника напряжения, что уже используется при создании электрических аккумуляторов с электродами из «слоистых» соединений с металлическим типом проводимости [45]. В полупроводниках интеркаляция (и обратный процесс — деинтеркаляция, т. е. освобождение материала от внедрившейся примеси) может происходить при освещении под действием развиваемого в самом полупроводнике фотонапряжения, что открывает возможность преобразования солнечной энергии с одновременным аккумулированием ее [46].

На рис. 3.8 изображены энергетические диаграммы процессов фотоинтеркаляции полупроводника *p*-типа (*а*) и фотодеинтеркаляции полупроводника *n*-типа (*б*). Ячейка с полупроводниковым электродом и металлическим противоэлектродом содержит окислительно-восстановительную систему $A^+_{сольв}/A_{инт}$ (где $A^+_{сольв}$ — сольватированный катион в растворе; $A_{инт}$ — атом металла, внедрившийся в полупроводник). Следует иметь в виду, что из-за химического взаимодействия внедрившегося металла с материалом электрода потенциал катодной интерка-

-ляции обычно положительнее термодинамического потенциала системы A^+/A (как и при электрохимическом внедрении металлов в электроды, приводящем к образованию интерметаллических соединений и твердых растворов [47]).

В качестве примеров фотоинтеркаляции можно привести внедрение меди в полупроводник *p*-типа $Cu_{6-x}PS_5I$ из раствора Cu^+ в ацетонитриле вплоть до образования стехиометрического соединения Cu_6PS_5I, а также внедрение лития в $FePS_3$ из раствора Li^+ в пропиленкарбонате; примером фотодеинтеркаляции служит освобождение полупроводника *n*-типа $HfSe_2$ от предварительно внедренного (катодной поляризацией) Na в ацетонитриле и освобождение InSe от меди в пропиленкарбонате.

Возможен и более тривиальный процесс «пассивной» фотоинтеркаляции металлического катода фотоэлектрохимической ячейки под действием фото-э. д. с., развиваемой полупроводниковым фотоанодом, вещество которого непосредственно в интеркаляции не участвует.

В заключение отметим, что исследование разнообразных проблем, связанных с фотоэлектрохимией *d*-полупроводников со слоистой решеткой еще далеко от завершения. Остается, в частности, неясным, до какой степени допустима интеркаляция без заметного ухудшения полупроводниковых свойств электрода, в первую очередь, его фоточувствительности; недостаточно исследованы явления коррозии и др.

3.8.8. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

В последние годы проходил интенсивный обмен идеями между фотоэлектрохимией, фотокатализом и фотобиологией. Вследствие этого исследователи заинтересовались фотоэлектрохимическим поведением микрогетерогенных систем — суспензий, коллоидных растворов, мицелл, везикул, позволяющих с большей эффективность вести направленные фотопроцессы, чем это удавалось в гомогенных системах. Весьма многообещающим представляется использование микрогетерогенных полупроводниковых систем. Хотя здесь теряется важное преимущество макроскопических электрохимических ячеек, а именно возможность пространственного разделения продуктов электролиза, но зато микрогетерогенные системы хорошо сочетают присущую полупроводникам фоточувствительность с высокой электрокаталитической активностью, свойственной системам с развитой поверхностью.

Рис. 3.9 [48] дает представление о типах и основных стадиях фотопроцессов в гомогенных и микрогетерогенных системах на примере фоторазложения воды. На рис. 3.9, *а* представлена энергетическая схема типичной для классических фотохимических исследований гомогенной системы, содержащей краситель-сенсибилизатор S (в основном или возбужденном состоянии) и акцептор-переносчик электронов (R) в водном рас-

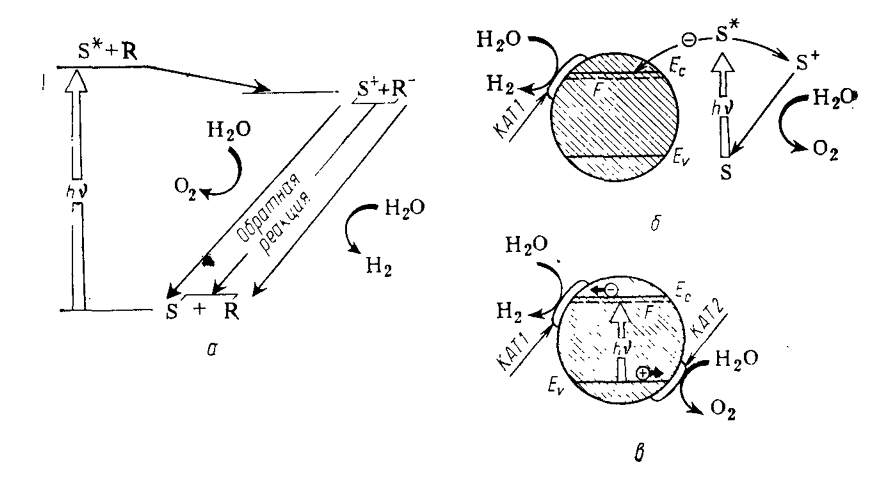


Рис. 3.9. Типы фотопроцессов в освещаемых фотоактивиых системах для разложеиия воды [48]:

а — гомогенная система с сенсибилизатором S и акцептором R; *б* — микрогетерогенная система с сенсибилизатором S и частицами не поглощающего свет полупроводника; *в* — микрогетерогенная система с частицами поглощающего свет полупроводника. (Полупроводниковые частицы заштрихованы; E_c и E_v — энергии дна зоны проводимости и потолка валентной зоны; КАТ 1 и КАТ 2 — соответственно микровключения катализаторов выделения H_2 и O_2 на поверхности частицы; S и S* — основное и возбужденное состояния сенсибилизатора.)

творе. Возбужденная светом форма сенсибилизатора отдает электрон переносчику; продукты этой реакции S^+ и R^- окисляют (восстанавливают) воду, образуя O_2 и H_2 и регенерируя исходные продукты S и R:

$$R^- + H_2O \longrightarrow {}^1/_2H_2 + OH^- + R \qquad (16а)$$

$$2S^+ + H_2O \longrightarrow {}^1/_2O_2 + 2H^+ + 2S \qquad (16б)$$

В качестве сенсибилизатора широко используют, например, бипиридиновый комплекс Ru^{II}; переносчиком электронов может служить метилвиологен.

Невозможность полностью исключить реакцию дезактивации ($R^- + S^+ \longrightarrow R + S +$ тепло) и заставила искать, как уже упоминалось выше, гетерогенные системы, способные сделать разделение зарядов необратимым. Примером является граница полупроводник/раствор сенсибилизатора (рис. 3.9, *б*), где частица полупроводника играет роль переносчика электронов. Благодаря наличию запрещенной зоны переход электрона от возбужденного сенсибилизатора в зону проводимости полупроводника происходит необратимо (ср. с фотосенсибилизацией макроскопических полупроводниковых электродов, упоминавшейся выше). Подчеркнем, что в ситуации, представленной на рис. 3.9, *б*, поглощение света происходит не в полупроводнике, а в растворе. Окисление воды по-прежнему протекает в ходе гомогенной реакции с S^+, а восстановление ее — на поверхности

полупроводниковой частицы (точнее — на микровключении каталитически активного металла).

Наконец, на рис. 3.9, *в* изображен наиболее интересный для нас случай, когда сама частица полупроводника служит фотосенсибилизатором процесса, благодаря тому, что свет генерирует в ней первичные возбужденные состояния — неравновесные электроны и дырки, которые затем участвуют в электродных реакциях типа, например, (11). Для создания необходимой селективности по отношению к этим реакциям на поверхность частиц с помощью специальной техники наносят по два микровключения-катализатора. Например, при фоторазложении воды реакцию восстановления воды электронами проводимости катализируют с помощью металлов группы платины, реакцию окисления воды дырками — диоксидом рутения (оксид с электронной проводимостью). В качестве полупроводника-сенсибилизатора чаще всего используют TiO_2, иногда легированный примесью хрома для повышения чувствительности к видимому свету [48]. Квантовый выход фоторазложения воды составляет для УФ-света около 15%, для видимого — $\sim 1\%$.

Коллоидные растворы и суспензии CdS позволяют провести фоторазложение не только воды, но и H_2S (на водород и серу) под действием видимого света с квантовым выходом 35% [48]. Включения RuO_2 катализируют анодную парциальную реакцию окисления S^{2-} и тем эффективно защищают CdS от фоторазложения.

Полупроводниковые суспензии были использованы и для проведения ряда других реакций с участием неорганических и органических веществ, таких, как фотовосстановление CO_2, фотоокисление CN^-, фотореакция Кольбе и др. [31, 49]. Некоторые из них могут быть применены для очистки сточных вод, разрушения отходов производства и т. д.

Принято рассматривать частицы суспензии как короткозамкнутые микрогальванические элементы, на «электродах» которых (в рассмотренных выше случаях — RuO_2 и Pt) идут парциальные реакции*. Действительно, фотоэлектрохимическое поведение суспензий в целом неплохо укладывается в эти представления. Вместе с тем существует ряд обстоятельств, которые не позволяют пока считать теорию микрогальванических элементов применимой во всех случаях. Прежде всего заметим, что в коллоидных частицах, размер которых зачастую не превышает немногих десятков нанометров, т. е. меньше $L_{ОПЗ}$ — толщины области пространственного заряда в полупроводнике, практически отсутствует пространственный заряд, а вместе с ним — и основная причина разделения фотогенерированных электронов и дырок. В этой ситуации приобретают особое значение электрокаталитические свойства поверхности, обеспечивающие эффективный сток каждого типа неравновесных носителей к заданным участкам поверхности в результате протекания электродных реакций. Против теории микрогальванических элементов говорят следующие аргументы:

а) в макроскопической ячейке с фотоанодом из CdS, имеющим покрытие из RuO_2, и платиновым катодом фоторазложение воды не происходит без внешнего напряжения [50], хотя в микрогетерогенной системе, как упоминалось выше, процесс идет самопроизвольно;

б) нет однозначного доказательства того, что на каждой частице полупроводника действительно одновременно присутствуют включения-катализаторы обоих типов;

в) в ряде случаев полупроводниковые частицы с изолирующими свойствами, исключающими короткое замыкание, оказываются не менее эффективными, чем частицы того же полупроводника, имеющего достаточно высокую электропроводность;

г) в модельной системе [51] частицы CdS были встроены в полимерную (полиуретановую) мембрану, разделяющую водные растворы электролита, после чего с разных сторон мембраны на CdS были нанесены катализаторы — RuO_2 и Pt. Оказалось, что фоторазложение воды в такой системе не происходит; но этот процесс протекает без затруднений, если оба катализатора нанести на одну и ту же сторону мембраны.

Словом, выяснение детального механизма фотопроцессов в суспензионных и коллоидных полупроводниковых системах остается задачей будущего.

3.8.9. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ [52]

Под действием ионизирующего излучения (ускоренные электроны, γ-излучение, нейтронное излучение реактора, рентгеновские лучи) в ячейке с полупроводниковым электродом, как и при освещении, возникает ток. Природа этого явления в первом приближении такая же, как и природа фотоэффекта: радиационно-электрохимический ток обусловлен генерацией электронов и дырок в полупроводнике в результате поглощения энергии излучения. В качестве осложняющих процессов, при сравнении с рассмотренными выше фотоэлектрохимическими реакциями, здесь могут выступать радиолиз раствора и радиационное повреждение полупроводника; следствием их являются наблюдаемые в ряде случаев релаксационные явления. Широкозонные оксидные полупроводники ($SrTiO_3$, TiO_2) оказались весьма радиационно-стойкими электродными материалами для создания анодов радиационно-электрохимических ячеек.

Возникновение радиационно-электрохимического тока на полупроводниковых электродах можно рассматривать как основу метода преобразования энергии ионизирующего излучения. Правда, достигнутые к настоящему времени значения к. п. д.

* Предполагается, что контакт полупроводинк/Pt является омическим; о контакте полупроводник /RuO_2 см. в разд. 3.9.2.

преобразования незначительны (10^{-4}—10^{-1}%), но они получены в неоптимизированных ячейках.

Столь низкие значения к. п. д. обусловлены тем, что в области пространственного заряда в полупроводнике толщиной $L_{опз} = 10^{-6}—10^{-5}$ см, где происходит разделение генерированных излучением зарядов, поглощается ничтожная доля энергии ионизирующего излучения. Эффективность радиационно-электрохимического преобразования энергии можно повысить, заменяя гладкий полупроводниковый электрод на пористый. В работе [52] показано, что при переходе от гладкого оксидно-титанового электрода к пористому ток возрастает приблизительно на 2 порядка (иначе говоря, к. п. д. повышается с 10^{-4} до 10^{-2}%). Есть все основания полагать, что выход радиационно-электрохимического разложения воды может быть существенно повышен, например, путем увеличения отношения масс полупроводник/раствор, а также улучшением состава и структуры полупроводниковых электродов и конструкции ячейки.

3.9. ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ РЕГЕНЕРАТИВНОГО ТИПА. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ

3.9.1. ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ

Главным препятствием при создании «жидкостных солнечных батарей» является фотокоррозия полупроводниковых электродов, которая существенно ограничивает срок их службы. Для устранения фотокоррозии в раствор электролита вводят хорошо обратимую окислительно-восстановительную систему, так что, например, реакция окисления восстановленного компонента успешно конкурирует за генерированные светом дырки с реакцией анодного фоторазложения материала электрода. Наряду с водными растворами в последние годы широко применяют неводные растворы, в которых полупроводниковые материалы менее склонны к коррозии. В качестве эффективных окислительно-восстановительных систем используют наряду с неорганическими и органические соединения, в частности, ферроцен и другие металлоцены [53]. Этот метод защиты электрода дал возможность использовать в качестве фотоанодов полупроводниковые материалы с оптимальной шириной запрещенной зоны, а именно GaAs, CdS, CdTe, $MoSe_2$, Si и другие, и получить для жидкостных солнечных батарей» к. п. д. преобразования, близкий к значениям для твердофазных солнечных батарей.

Отметим, что даже потенциальная опасность фотокоррозии накладывает ограничение на к. п. д. регенеративных фотоэлектрохимических элементов. В самом деле, как уже упоминалось в разд. 3.4 (см. рис. 3.2), для повышения фотонапряжения

Таблица 3.1. Характеристики фотоэлектрохимических элементов регенеративного типа

Фотоэлектрохимический элемент		к. п. д., %	Литература
n-GaAs (монокрист.)	$\|K_2Se—K_2Se_2—KOH\|C$	12	[54]
n-GaAs (поликрист.)	$\|K_2Se—K_2Se_2—KOH\|C$	7,8	[54]
n-CdSe (монокрист.)	$\|Na_2S—Na_2S_2—NaOH\|C$	7,5	[55]
n-CdSe (поликрист.)	$\|Na_2S—Na_2S_2—NaOH\|C$	5,1	[55]
p-InP (монокрист.)	$\|VCl_3—VCl_2—HCl\|C$	11,5	[54]
p-InP (поликрист.)	$\|VCl_3—VCl_2—HCl\|C$	7	[56]
n-$GaAs_{1-x}P_x$ (эпитаксиальный)	|ферроцен-ферриционий|Pt (ацетонитрильный раствор)	13,2	[57]
n-Si (монокрист.)	|ферроцен-ферриционий|Pt (метанольный раствор)	10,1	[58]
n-WSe_2 (монокрист.)	$\|KI_3—KI\|Pt$	10,2	[59]

(а вместе с тем и к. п. д.) следует увеличивать исходный, «темновой», изгиб зон в полупроводнике, а для этого обратимый потенциал φ^0 окислительно-восстановительной системы, задающей изгиб зон, например, для фотоанода, должен быть как можно более положительным. Однако он не должен превосходить потенциал анодного разложения материала электрода $\varphi^0_{кор,p}$, и это заставляет искусственно снижать фотонапряжение элемента. Таким образом, зависимости эффективности и стабильности от окислительного потенциала раствора антибатны, и реальные характеристики фотоэлементов выбирают, как результат компромисса между требованиями эффективности и надежности*.

Именно необходимостью борьбы с фотокоррозией можно объяснить возросший в последние годы интерес к фотокатодам, поскольку они в меньшей степени, чем фотоаноды, подвергаются коррозии. (Это в равной мере относится как к фотоэлектрохимическим элементам регенеративного типа, так и к элементам для фотоэлектролиза.) В табл. 3.1 приведены выборочные характеристики наиболее эффективных фотоэлектрохимических элементов регенеративного типа.

Из данных табл. 3.1 следует важный вывод: поликристаллические электроды (прессованные таблетки, напыленные пленки; размер зерен — несколько микрон) демонстрируют высокую абсолютную и относительную (в сравнении с монокристаллическими электродами) эффективность преобразования. Это и позволяет надеяться на возможность создания дешевых и тех-

* Поэтому следует с известной осторожностью оценивать приводимые в литературе наивысшие значения к. п. д. и срока службы: они не всегда измерены на одном и том же фотоэлектрохимическом элементе.

нологически простых преобразователей солнечной энергии. В ряде типов фотоэлементов удалось практически полностью устранить фотокоррозию и увеличить тем самым время непрерывной работы фотоэлемента от нескольких недель до одного года. Вместе с тем существование наряду с прямой коррозией других механизмов ухудшения характеристик электродов (например, изменение химического состава в приповерхностном слое электрода в ходе его работы [54]) пока не позволяет фотоэлектрохимическим элементам приблизиться по сроку службы к твердофазным солнечным батареям, которые рассчитаны на 10—20 лет службы.

Как и элементы для фотоэлектролиза, регенеративные фотоэлектрохимические элементы могут содержать не один, а два фотоэлектрода, например, n-CdSe|Na_2S—Na_2S_2—NaOH|p-InP [60]. Вырабатываемое таким элементом фотонапряжение превышает 1 В.

Рассмотрим некоторые современные тенденции в разработке регенеративных фотоэлектрохимических элементов.

3.9.2. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОДОВ

Для защиты фотоанодов от коррозии и стабилизации их характеристик в литературе неоднократно предлагалось покрывать нестойкие полупроводники пленкой другого, стабильного полупроводника (например, оксидного) или металла. Анализ показал ([1], разд. 9.3.2), что полупроводниковые покрытия, как правило, не выполняют своей задачи, так как ухудшают фотоэлектрические характеристики электрода. При нанесении на полупроводник пленки металла контакт полупроводник/металл обычно работает как диод Шоттки, а развиваемое на нем фотонапряжение вызывает протекание электрохимических реакций на границе металл/электролит. Фактически в такой системе возникает сочетание твердофазного фотовольтаического преобразователя и электролизера с металлическим электродом, аналогичное обсуждавшемуся в разд. 3.8.4, только объединенное в одном фотоэлектрохимическом элементе.

Новый шаг на пути создания защитных покрытий сделан в работах [61—63]: на поверхность полупроводникового электрода наносится пленка вырожденного (сильно легированного) полупроводника (SnO_2, $SnO_2+In_2O_3$, BP) либо вещества с металлическим характером проводимости (силицид платины, диоксид рутения). Подобно металлическим пленкам, такие покрытия обеспечивают беспрепятственный перенос генерированных светом свободных носителей из полупроводника в раствор, но в отличие от металлов эти пленки прозрачны и почти не ослабляют света, падающего на фотоэлектрод. Эти работы находятся еще на ранней стадии, но представляются весьма перспективными.

Важным фактором как в борьбе с фотокоррозией, так и в увеличении эффективности преобразования энергии является избирательное повышение скорости полезной электрохимической реакции на полупроводниковом фотоэлектроде по отношению к скоростям побочных нежелательных процессов, также протекающих с участием генерированных светом носителей (коррозия, рекомбинация неравновесных носителей и др.). Наиболее употребительны следующие способы повышения электрокаталитической активности полупроводниковых фотоэлектродов, частично уже упоминавшиеся выше в связи с элементами для фотоэлектролиза.

1. Осаждение на поверхность электрода следов благородных металлов (Pt, Rh) или оксидов (диоксид рутения), которое избирательно ускоряет реакции восстановления или окисления компонентов раствора [54].

2. Мягкое окисление и обработка поверхности растворами солей некоторых металлов (Ru, Ag, Pb и др.) и органических веществ, которые снижают скорость рекомбинации на поверхности электрода, а в поликристаллических электродах — и на межкристаллитных границах [54, 64]. В случае d-полупроводников со слоистой структурой обработка поверхностно-активными веществами ослабляет рекомбинацию на ступенях [65].

3. В последние годы широко применяется модификация поверхности полупроводниковых электродов с помощью «пришитых» к ней монослоев катализаторов-переносчиков заряда [66]. Катализатором обычно является хорошо обратимая окислительно-восстановительная система. В качестве примера назовем кремниевый электрод, модифицированный ферроценом и его производными [67]. На этих электродах перенапряжение электрохимической реакции, идущей в «пришитом» к поверхности электрода монослое реагентов, ниже перенапряжения той же реакции, протекающей с участием растворенных реагентов. В результате доля полезного процесса в фототоке растет, а доля фотокоррозии падает.

Для модифицирования электродов применяют также тонкие пленки полимеров — полипиррола, полианилина и др. [68, 69]. Детальный механизм действия таких пленок еще не выяснен. Видимо, они сочетают функцию переносчика заряда (особенно в случае, когда пленка содержит специально введенную обратимую окислительно-восстановительную систему) с защитными свойствами, подобно описанным выше пленкам с металлическим характером проводимости [70]. Для повышения скорости электронных переходов на контакте пленки с электролитом в нее вводят каталитически активные добавки (RuO_2 и др.) [71]. С помощью подобных пленок стабилизируют и такой перспективный для целей преобразования солнечной энергии материал, как аморфный кремний [72].

3.9.4. РЕГЕНЕРАТИВНЫЕ ФОТОЭЛЕМЕНТЫ — АККУМУЛЯТОРЫ

Если в фотоэлектрохимическом элементе регенеративного типа отделить анод от катода с помощью диафрагмы, обеспечивающей протекание электрического тока, но непроницаемой для компонентов окислительно-восстановительной системы, то обычный фотоэлемент превращается в фотоаккумулятор. Схема его представлена на рис. 3.10. В анодное и катодное пространства ячейки целесообразно поместить растворы двух различных окислительно-восстановительных систем, так что уровни их электрохимических потенциалов $F_{redox,1}$ и $F_{redox,2}$ не совпадают. Это делается для того, чтобы, во-первых, повысить рабочее напряжение и, во-вторых, эффективнее использовать энергию генерированных светом носителей (иногда говорят: «полнее использовать ширину запрещенной зоны полупроводника»).

При освещении фотоаккумулятор заряжается благодаря протеканию реакций $Red_1 + h^+ \longrightarrow Ox_1$ и $Ox_2 + e^- \longrightarrow Red_2$, так что уровни $F_{redox,1}$ и $F_{redox,2}$ расходятся еще дальше друг от друга. В темноте в условиях разомкнутой цепи запасенная энергия сохраняется в течение неопределенного времени, поскольку диафрагма препятствует смешиванию продуктов этих реакций. При замыкании цепи на внешнюю нагрузку реакции идут в обратном направлении и аккумулятор отдает запасенную электроэнергию. На время разряда вместо полупроводникового электрода используют вспомогательный металлический электрод. В качестве примера фотоаккумулятора назовем ячейку n-GaP|$K_3Fe(CN)_6$—$K_4Fe(CN)_6$||$NiSO_4$|Pt [73].

Поскольку зарядная емкость раствора окислительно-восстановительной системы, вообще говоря, невелика, было предложено [17] использовать проточную ячейку, чтобы полный рабочий объем раствора не ограничивался вместимостью собственно межэлектродного пространства. Растворы хранят в специальных резервуарах; они протекают через освещаемую фотоэлектрохимическую ячейку в течение зарядного полуцикла. Биполярные электродные пары полупроводник/металл вмонтированы в диафрагму.

Разновидностью фотоаккумулятора является ячейка для фотоэлектродиализа, в которой обессоливание воды протекает за счет электрической энергии, развиваемой фото-

Рис. 3.10. Энергетическая диаграмма фотоэлектрохимического аккумулятора [17]. (Показано состояние зарядения при освещении; D — диафрагма.)

электрохимическим элементом n-GaAs/Na_2Se—Na_2Se_2/Pt. Чтобы использовать развиваемое в ячейке фотонапряжение именно для электродиализа, в качестве диафрагм, разделяющих камеры, применяют ионообменные мембраны [74].

* *
*

Приведенный материал достаточно ясно, как нам представляется, характеризует многообразие проблем в области фотоэлектрохимических полупроводниковых преобразователей солнечной энергии. Сейчас вряд ли найдется серьезный исследователь, который решится ответственно указать, какой путь к созданию практически работоспособного преобразователя является кратчайшим. Такие попытки если и делаются в литературе, носят субъективный и зачастую конъюнктурный характер. Нам кажется, что среди наиболее перспективных направлений находятся следующие: фотостимулированный электролиз с применением относительно узкозонных полупроводников, защищенных тем или иным способом от фотокоррозии; установки типа «солнечная батарея+электролизер» для получения водорода (или других продуктов электролиза); химическая модификация поверхности электродов; фотопроцессы на d-полупроводниках и в суспензиях, в том числе не сводящиеся к фоторазложению воды. В качестве иллюстрации для оценки перспектив различных типов преобразователей приведем рис. 3.11, взятый из работы [21], на котором показаны зависимости максимального теоретически ожидаемого к. п. д. процесса преобразования энергии света в электрическую или химическую энергию от ширины запрещенной зоны некоторого оптимального полупроводника. Оставляя в стороне вопрос о наиболее выгодном значении ширины запрещенной зоны, остановим внимание на максимально достижимом значении к. п. д. в преобразователях различного типа. Оно наибольшее для фотоэлемента регенеративного типа (и близко к к. п. д. твердофазной солнечной батареи) — около 25%. Далее идет установка типа «солнечная батарея (из двух последовательно соединенных элементов) — электролизер» для

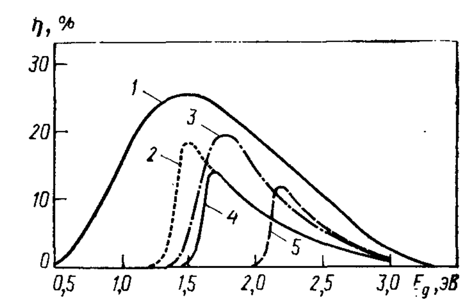


Рис. 3.11. Расчетные зависимости к. п. д. фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии от ширины запрещенной зоны полупроводника [21]:

1 — фотоэлектрохимический элемент регенеративного типа; *2* — установка для разложения воды «солнечная батарея (из двух последовательных элементов)+электролизер»; *3* — фотоэлектрохимический элемент регенеративного типа с аккумулированием ($F_{redox,2}$—$F_{redox,1}$=1 В); *4* и *5* — элементы для фотоэлектролиза воды соответственно с двумя и с одним фоточувствительными электродами.

разложения воды и элемент регенеративного типа с аккумулированием — около 18%. Несколько ниже эффективность элемента для фотоэлектролиза воды с двумя фоточувствительными электродами; еще ниже (12%) — такого же элемента с одним фотоэлектродом.

Столь же мало определенности и в предсказаниях сроков создания работоспособного и конкурентоспособного фотоэлектрохимического преобразователя. Большинство исследователей сходятся в том, что скорее всего это рубеж нынешнего и следующего столетий (хотя, по нашему мнению, отдельные типы преобразователей могут найти хотя бы ограниченное применение и ранее этого срока, в частности, система «солнечная батарея+электролизер»). Конечно, обсуждать перспективы этого способа преобразования невозможно в отрыве от других, альтернативных способов. Главное препятствие на пути фотоэлектрохимического метода преобразования — низкая стабильность (как следствие фотокоррозии и других процессов, приводящих к деградации фотоэлектродов), а отнюдь не недостаточная эффективность (которая находится, как было показано, на уровне эффективности твердофазных солнечных батарей).

Предстоит разрешить еще много вопросов фундаментального характера, прежде чем фотоэлектрохимические системы займут свое место среди других способов преобразования солнечной энергии, но есть все основания полагать, что затрачиваемые интенсивные усилия в конце концов увенчаются разработкой простых экономически целесообразных фотоэлектрохимических процессов и эффективных конструкций «солнечных электролизеров», способных конкурировать с неэлектрохимическими способами использования солнечной энергии.

3.10. ЛИТЕРАТУРА

1. **Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В.** Фотоэлектрохимия полупроводников. М., Наука, 1983. 312 с.
2. **Мямлин В. А., Плесков Ю. В.** Электрохимия полупроводников. М., Наука, 1965. 338 с.
3. **Плесков Ю. В.** — В кн.: Двойной слой и электродная кинетика. М., Наука, 1981, с. 133—173.
4. **Khan S. U. M.** — In: Modern Aspects of Electrochemistry. N. Y. etc., Plenum Press, 1983, v. 15, p. 305—350.
5. **Trasatti S.** — J. Electroanal. Chem., 1982, v. 139, p. 1—13.
6. **Parsons R.** — In: Oxidation-Reduction Potentials in Aqueous Solutions: a Selective and Critical Source Book. N. Y., Marcel Dekker, 1985, p. 1—34.
7. **Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В.** — Электрохимия, 1982, т. 18, с. 1477—1483.
8. **Trasatti S.** The Absolute Electrode Potential. An Explanatory Note. IUPAC Commission 1.3 (Electrochemistry), 1983. 21 p.
9. **Lin M.-S., Hung N., Wrighton M. S.** — J. Electroanal. Chem., 1982, v. 135, p. 121—143.
10. **Nagasubramanian G., Wheeler B. L., Bard A. J.** — J. Electrochem. Soc., 1983, v. 130, p. 1680—1688.
11. **Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В.** — Усп. химии, 1983, т. 52, с. 563—595.
12. **Bin-Daar G. e. a.** — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1983, Ser. 1, v. 79, p. 1199—1213.
13. **Albery W. J. e. a.** — J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, p. 1492—1502.
14. **Albery W. J., Bartlett P. N.** — Ibid., 1983, v. 130, p. 1699—1706.
15. **Kautek W., Gerischer H.** — Electrochim. Acta, 1982, v. 27, p. 355—358.
16. **Decker F. e. a.** — J. Electrochem. Soc., 1983, v. 130, p. 2173—2179.
17. **Gerischer H.** — In: Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion. N. Y. etc., Plenum Press, 1981, p. 199—262.
18. **Nozik A. J.** — Ibid., p. 263—312.
19. **Fujishima A., Honda K.** — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 1148—1150.
20. **Попкиров Г. С., Плесков Ю. В.** — Электрохимия, 1980, т. 16, с. 238—241.
21. **Gerischer H.** — In: Solar Energy Conversion. Berlin etc., Springer-Verlag, 1979, p. 115—174.
22. **Aharon-Shalom E., Heller A.** — J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, p. 2865, 2866.
23. **Contractor A. Q., Szklarczyk M., Bockris J. O'M.** — J. Electroanal. Chem., 1983, v. 157, p. 175—177.
24. **Heller A., Vadimsky R. G.** — Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 1153—1156.
25. **Bockris J. O'M., Szklarczyk M.** — Appl. Phys. Commun., 1982—1983, v. 2, p. 295—299.
26. **Dominey R. N. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 467—482.
27. **Noda M.** — In: Hydrogen Energy Progress. Oxford etc., Pergamon Press, v. 2, p. 609—620.
28. **Howe A. T.** — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1983, p. 1407, 1408.
29. **Поса Дж.** — Электроника, 1980, т. 53, № 24, с. 3—5.
30. **Levy-Clement C. e. a.** — J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, p. 1301—1305.
31. **Bard A. J.** — J. Photochem., 1979, v. 10, p. 59—75.
32. **Bratin P., Tomkiewicz M.** — J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, p. 2469—2473.
33. **Carpetis C.** — Int. J. Hydrogen Energy, 1982, v. 7, p. 287—310.
34. **Carpetis C. e. a.** — In: Hydrogen Energy Progr. IV. Oxford etc., Pergamon Press, 1982, v. 4, p. 1495—1512.
35. **Плесков Ю. В. и др.** — Гелиотехника, 1985, № 4.
36. **Calabrese G. S., Wrighton M. S.** — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 6273—6280.
37. **Aurian-Blajeni B., Hallmann M., Manassen J.** — Solar Energy Mater., 1983, v. 8, p. 425—440.
38. **Kraeutler B., Bard A. J.** — Nouv. J. Chim., 1979, v. 3, p. 31—38.
39. **Dickson G. R., Nozik A. J.** — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 8007—8009.
40. **Koizumi M., Yoneyama H., Tamura H.** — Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 1682—1687.
41. **Гринберг В. А. и др.** — Электрохимия, 1984, т. 20, с. 121, 122.
42. **Крайцберг А. М., Плесков Ю. В., Мардашев Ю. С.** — Там же, 1983, т. 19, с. 1435—1439.
43. **Tributsch H.** — In: Structure and Bonding. Berlin etc., Springer-Verlag, 1982, v. 49, p. 128—175.
44. **Kühne H.-M., Tributsch H.** — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1984, Bd. 88, S. 10—17.
45. **Mc Kinnon W. R., Haering R. R.** — In: Modern Aspects of Electrochemistry. N. Y. etc., Plenum Press, 1983, v. 15, p. 235—304.
46. **Tributsch H.** — Solid State Ionics, 1983, v. 9—10, p. 41—57.
47. **Кабанов Б. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г.** — В кн.: Кинетика сложных электрохимических реакций. М., Наука, 1981, с. 200—239.
48. **Hodes G., Grätzel M.** — Nouv. J. Chim., 1984, v. 8, p. 509—520.
49. **Bard A. J.** — J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 172—177.
50. **Gissler W., Mc Evoy A. J., Grätzel M.** — J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, p. 1733—1737.
51. **Meissner D., Memming R., Kastening B.** — Chem. Phys. Lett., 1983, v. 96, p. 34—37.
52. **Pleskov Yu. V., Krotova M. D., Revina A. A.** — Radiation Phys. a. Chem., 1985, v. 26, p. 17.
53. **Gale R. J., Dubow J.** — Solar Energy Mater., 1981, v. 4, p. 135—149.
54. **Heller A.** — Acc. Chem. Res., 1981, v. 14, p. 154—162.
55. **Miller B. e. a.** — J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, p. 1019—1022.
56. **Heller A. e. a.** — J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 3239—3244.
57. **Gronet C. M., Lewis N. S.** — Nature, 1982—1983, v. 300, p. 733—735.
58. **Gronet C. M. e. a.** — Proc. Nat.

Acad. Sci. USA, Phys. Sci., 1983, v. 80, p. 1152—1156.
59. Kline G. e. a. — Solar Energy Mater., 1981, v. 4, p. 301—308.
60. Ang P. G. P., Sammels A. F. — J. Electrochem. Soc., 1983, v. 130, p. 1784—1787.
61. Decker F., Melsheimer J., Gerischer H. — Israel J. Chem., 1982, v. 22, p. 195—198.
62. Fan F.-R. F., Hope G. A., Bard A. J. — J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, p. 1647—1649.
63. Ginley D. S., Baughman R. J., Butler M. A. — Ibid., 1983, v. 130, p. 1999—2003.
64. Heller A. — J. Vac. Sci. a. Technol., 1982, v. 21, p. 559—561.
65. Razzini G. e. a. — J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, p. 2134—2137.
66. Bard A. J. — J. Chem. Educ., 1983, v. 60, p. 302—304.
67. Bocarsly A. B., Walton E. G., Wrighton M. S. — J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 3390—3398.
68. Noufi R. e. a. — J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, p. 2261—2265.
69. Frank A. J., Honda K. — J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 1933—1935.
70. Malpas P. E., Rushby B. — J. Electroanal. Chem., 1983, v. 157, p. 387—392.
71. Noufi R. — J. Electrochem. Soc., 1983, v. 130, p. 2126—2128.
72. Harrison D. J. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 4212—4219.
73. Yonezawa Y. e. a. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1983, v. 56, p. 2873—2876.
74. Пат. 4404081, 1983 г. (США).

PHOTOELECTROCHEMISTRY OF SEMICONDUCTORS AND PROBLEMS OF SOLAR ENERGY CONVERSION

Yu. V. Pleskov

Summary

Photoelectrochemical reactions at semiconductor electrodes, which form the basis of photoelectrochemical energy conversion, are briefly reviewed. A classification of photoelectrochemical cells is given, together with examples of liquid-junction solar cells and photoelectrolysis cells. Recent trends in developing efficient and stable photoelectrochemical cells are presented; among them the most important ones are: photoassisted electrolysis; two-step systems of different types; *d*-band oxide semiconductor anodes; layered semiconductors; microheterogeneous systems; protecting films; surface electrocatalysts; chemically modified electrodes, etc.

УДК 541.135.6:548.51:669

4. ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Ю. М. Полукаров

Институт физической химии АН СССР, Москва

Электрокристаллизация металлов лежит в основе одного из наиболее массовых электрохимических производств — гальванотехники. Сейчас трудно себе представить такие отрасли промышленности, как машиностроение, авиационная, автомобильная, электронная и др., в которых не использовались бы гальванические покрытия — в качестве либо защитно-декоративных, либо функциональных. Широкому использованию гальванических покрытий способствовали относительная простота процессов, доступность контроля и широкие возможности варьирования свойств образующихся слоев.

Электрокристаллизация металлов представляет собой фазовый переход из ионного состояния (раствор или расплав солей металлов) в кристаллическое в результате протекания электрохимической реакции; имеет много общего с процессами кристаллизации из пара или раствора, но в отличие от них в условиях электрокристаллизации происходит акт переноса заряда, который предшествует или протекает одновременно с встраиванием атомов в места роста кристаллов. Последнее вносит свою специфику в протекание процесса.

Изменение электрохимического потенциала системы и пересыщение в условиях электроосаждения металлов определяются перенапряжением, поэтому электрохимические системы оказались удобными для изучения механизма зарождения и роста кристаллов. Именно на модельных электрохимических системах были подтверждены основные положения классической теории зарождения кристаллов, развитой Странским, Фольмером, Каишевым. Уникальные эксперименты Будевского, Бостанова, Каишева с бездислокационными гранями кристаллов серебра или гранями с контролируемым числом винтовых дислокаций не только позволили детально изучить зарождение и рост двумерных зародышей и основные закономерности слоисто-спирального роста, но и дали возможность более корректно изучать импеданс электрода.

Первоначально механизм зарождения кристаллов в условиях электрохимического восстановления металлов изучался на простейших модельных системах с использованием ртути и серебра. Выбор этих систем, обладающих аномально высокими значениями токов обмена в сочетании с небольшим интервалом изменения перенапряжений, позволил пренебречь на этом эта-

пе исследований спецификой электрохимических процессов, что существенно облегчило применение классической флуктуационной теории зарождения кристаллов к описанию процессов электрокристаллизации.

Дальнейшим этапом развития теории электрокристаллизации металлов явилось создание атомистической теории, которая позволила описать процессы зарождения кристаллов в условиях высоких пересыщений, при которых критический зародыш состоял из одного или нескольких атомов.

В упомянутых выше моделях поверхность катода, на которой происходил разряд ионов с выделением металла, рассматривалась как индифферентная, однако в последние годы выяснилось, что при потенциалах даже положительнее равновесного потенциала новой фазы на катоде возникают адсорбционные слои выделяющегося металла. Эта стадия образования адсорбционных слоев предшествует возникновению новой фазы и, несомненно, должна влиять на скорость нуклеации. Действительно, уже первые исследования процессов зарождения кристаллов на поверхности адсорбционных слоев разной степени заполнения выявили зависимость скорости нуклеации от состояния адсорбционного слоя.

Сравнительно недавно начались исследования влияния поверхностно-активных веществ на скорость зарождения и роста кристаллов. Накопленный материал о кинетике зарождения кристаллов, роли активных центров и зон экранирования в распределении их по поверхности теперь позволяет целенаправленно исследовать влияние ПАВ на процессы нуклеации и морфологию поверхности образующихся слоев.

Преодоление трудностей, возникающих при изучении реальных систем с целью создания последовательной теории электрокристаллизации, на современном этапе возможно благодаря успехам в развитии теории строения двойного электрического слоя и адсорбции, кинетики электродных реакций, теории роста кристаллов и физики твердого тела.

Ниже рассмотрены различные аспекты термодинамики и кинетики начальных стадий зарождения и роста кристаллов, определяющие в итоге морфологию и свойства образующихся гальванических покрытий.

СОДЕРЖАНИЕ

4.1. ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Современные теории нуклеации можно подразделить на два основных типа: теории, использующие для описания кинетики зарождения новой фазы представления «критического» зародыша (классическая флуктуационная теория [1—3], атомистическая [4]), и методы моделирования с использованием уравнений микрокинетики [5], метода Монте — Карло [6] или метода молекулярной динамики (численного эксперимента динамического типа) [7]. Последние три метода были развиты в применении к простейшим системам, например, к аргону, для которого известен потенциал межатомного взаимодействия. Для сложных электрохимических систем корректное применение методов моделирования процессов нуклеации [5—7] встречает пока непреодолимые трудности.

4.1.1. ТЕРМОДИНАМИКА НУКЛЕАЦИИ

4.1.1.1. Гомогенная нуклеация

Рассмотрим наиболее простой случай, являющийся типичным примером гомогенной нуклеации — образование зародыша твердой фазы в газообразной среде. Для зарождения новой фазы требуется затрата некоторой работы на образование границы раздела фаз. В связи с этим возникновение зародышей новой фазы происходит при более высоких значениях термодинамического потенциала Гиббса исходной фазы $G_г$ в сравнении с потенциалами равновесного состояния двух макрофаз.

Зависимость изменения G газообразной и конденсированной фаз от давления в системе представлена на рис. 4.1. Точка A соответствует равновесному давлению пара

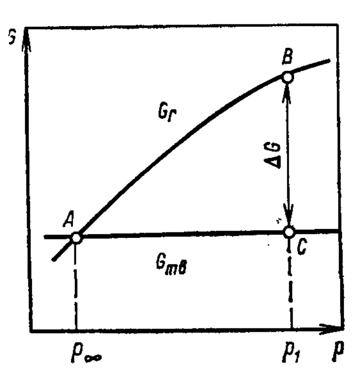


Рис. 4.1. Зависимость термодинамического потенциала Гиббса газообразной $G_г$ и твердой $G_{тв}$ фаз от давления в системе.

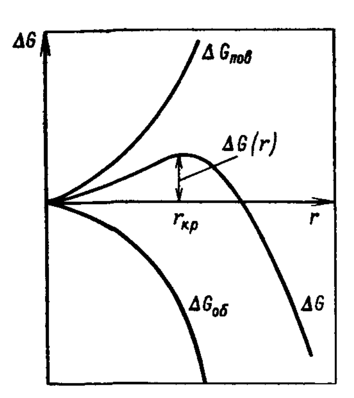


Рис. 4.2. Зависимость изменения термодинамического потенциала ΔG и его составляющих от радиуса капли зародыша r.

p_∞ над кристаллом бесконечно большого размера. Казалось бы, что бесконечно малого приращения давления достаточно для образования кристаллов в газообразной фазе, однако в отсутствие твердой фазы кристаллизация начнется не в окрестности точки A при давлении p_∞, а при более высоком давлении пара p_1 в точке B при пересыщении $\Delta p = p_1 - p_\infty$. Поскольку значения Δp не очень велики, изменением $\Delta G_{\text{тв}}$ можно пренебречь, и приращение термодинамического потенциала в системе окажется равным

$$\Delta G = kT \ln (p_\infty / p_1) \tag{1}$$

Аналогично можно записать уравнение и при кристаллизации из раствора, заменив давления на концентрации.

Из рис. 4.1 видно, что при переходе из точки B в точку C происходит уменьшение термодинамического потенциала на значение $\Delta G_{\text{об}}$, пропорциональное объему шарообразного зародыша с радиусом кривизны r и изменению химического потенциала $\Delta\mu = kT \ln (p_\infty/p_1)$:

$$\Delta G_{\text{об}} = {}^4/_3 \frac{\pi r^3}{v} kT \ln (p_\infty / p_1) \tag{2}$$

где v — атомный объем.

Общее изменение энергии Гиббса при образовании зародыша будет равно

$$\Delta G = \Delta G_{\text{об}} + \Delta G_{\text{пов}} \tag{3}$$

Для шара $\Delta G_{\text{пов}} = 4\pi r^2 \gamma$ (где γ — удельная поверхностная энергия на границе раздела).

Изменение ΔG и ее составляющих в системе при образовании зародыша представлено на рис. 4.2. Видно, что при некотором значении r зависимость $\Delta G(r)$ имеет максимум. При значениях $r < r_{\text{кр}}$ значение $dG/dr > 0$, следовательно, присоединение частиц в этом случае должно вызывать повышение значения G системы. Такие частицы не способны к росту. При $r > r_{\text{кр}}$ значение $dG/dr < 0$, поэтому частицы устойчивы и способны к росту. При $r = r_{\text{кр}}$ существует 50%-ная вероятность роста и растворения зародыша. Эти зародыши, находящиеся в квазиравновесии со средой, будем называть критическими зародышами, а частицы меньших размеров — кластерами. Радиус критического зародыша можно найти из условия $dG/dr = 0$.

$$r_{\text{кр}} = 2v\gamma / [kT \ln (p_1/p_\infty)] \tag{4}$$

Изменение ΔG^* энергии Гиббса при образовании критического зародыша находят из уравнений (3) и (4); оно составляет

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{v^2\gamma^3}{[kT \ln (p_1/p_\infty)]^2} = {}^1/_3 S_{\text{кр}} \gamma \tag{5}$$

где $S_{\text{кр}}$ — поверхность критического зародыша.

Таковы простейшие представления энергетики зарождения кристаллов. Естественно, кристаллы имеют форму, отличную от шара, и уравнение (5) дает возможность лишь качественно рассмотреть общую картину нуклеации. В уравнении (5) величина $16\pi/3$ является фактором формы частицы Φ, который для зародыша кубической формы должен быть заменен на 32, для октаэдра на $16\sqrt{3}$ и для ромбододекаэдра на $16\sqrt{2}$. Однако при зарождении кристаллов следует рассматривать комбинацию этих граней, соответствующую равновесной форме кристалла, а значит, γ должно быть заменено на γ_{hkl} — поверхностную энергию соответствующих граней.

Из уравнений (4) и (5), а также из рис. 4.2 видно, что с ростом пересыщения Δp размер и работа образования критического зародыша, равная по величине ΔG, уменьшаются.

4.1.1.2. Гетерогенная нуклеация

Рассмотрим теперь, как изменится работа образования зародыша каплеобразной формы на поверхности аморфного твердого тела.

На рис. 4.3 представлено расположение куполообразного зародыша на плоскости с равновесным углом смачивания θ.

Учитывая, что

$$\sigma_{\text{тп}} = \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{пж}} \cos\theta \tag{6}$$

(где $\sigma_{\text{тп}}$, $\sigma_{\text{тж}}$, $\sigma_{\text{пж}}$ — удельные значения поверхностного натяжения на границе твердое тело — пар, твердое тело — жидкость и жидкость — пар соответственно), можно, используя обычные геометрические представления, получить:

$$\Delta G_{\text{пов}}^{\text{гет}} = \pi r^2 \sigma_{\text{пж}} [2(1 - \cos\theta) - (1 - \cos^2\theta)\cos\theta] \tag{7}$$

и

$$\Delta G_{\text{об}}^{\text{гет}} = {}^{\pi}/_3 r^3 (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 kT \ln (p_\infty/p_1) \tag{8}$$

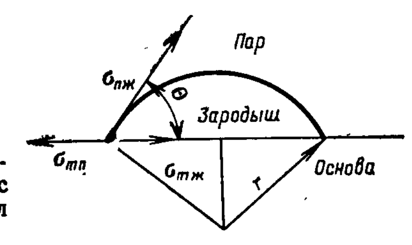


Рис. 4.3. Схема зародыша капли на поверхности твердого тела (r — радиус кривизны купола; θ — равновесный угол смачивания).

Суммируя (7) и (8), получим

$$\Delta G^{\text{гет}} = {}^1/_4 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \left[4\pi r^2 \sigma_{\text{пж}} - {}^4/_3 \frac{\pi r^3}{v} kT \ln\left(\frac{p_1}{p_\infty}\right) \right] \quad (9)$$

Из сопоставления уравнений (3) и (9) видно, что они имеют общую структуру. Первый сомножитель определяет зависимость работы образования зародыша от степени смачивания, второй сомножитель описывает изменение термодинамического потенциала при гомогенной нуклеации. Таким образом

$$\Delta G^{\text{гет}} = \delta \Delta G \quad (10)$$

где

$$\delta = {}^1/_4 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (11)$$

Из уравнения (11) следует, что при полном смачивании ($\theta \to 0$) работа образования зародыша стремится к нулю; при $\theta = 90°$ $\Delta G^{\text{гет}} = \frac{1}{2}\Delta G^*$ и при $\theta = 180°$ (отсутствие смачивания) становится равной таковой при гомогенном зарождении.

Картина усложняется при зарождении кристалла — его высота и площадь при постоянном объеме (количестве атомов в зародыше) зависят от пересыщения и взаимодействия с основой. Для цилиндрического зародыша значение $\Delta G^{\text{гет}}$ будет иметь вид

$$\Delta G^{\text{гет}} = 2\pi r h \gamma_{\text{кп}} + \pi r^2 (\gamma_{\text{кп}} + \gamma_{\text{тк}} - \gamma_{\text{тп}}) - \frac{\pi r^2 h}{v} kT \ln (p_1/p_\infty) \quad (12)$$

где $\gamma_{\text{кп}}$, $\gamma_{\text{тк}}$ и $\gamma_{\text{тп}}$ — удельные поверхностные энергии границ раздела кристалл — пар, твердое тело — кристалл и твердое тело — пар соответственно; h — высота зародыша.

При постоянных значениях числа атомов в зародыше и пересыщении работа образования зародыша минимальна, когда минимальна сумма первых двух членов уравнения (12), т. е. при

$$h/r = \Delta\gamma/\gamma_{\text{кп}} \quad (13)$$

где $\Delta\gamma = \gamma_{\text{кп}} + \gamma_{\text{тк}} - \gamma_{\text{тп}}$.

При $\Delta\gamma \to 0$ (осаждение на собственной подложке) высота зародыша h стремится к минимальному значению — моноатомному размеру d. Уравнение (12) приобретает вид

$$\Delta G^{\text{гет}} = 2\pi r d \varkappa - (\pi r^2 d/v) kT \ln (p_1/p_\infty) \quad (14)$$

где $\varkappa$ — удельная краевая энергия.

Уравнение (14) описывает случай двумерного зарождения кристаллов. Работа образования критического зародыша в этом случае:

$$\Delta G^{*\text{гет}} = v\pi \varkappa^2 d/[kT \ln (p_1/p_\infty)] \quad (15)$$

При значениях $\Delta\gamma < 0$ процесс зарождения двумерных зародышей наступает при «недосыщении» или в условиях элект-

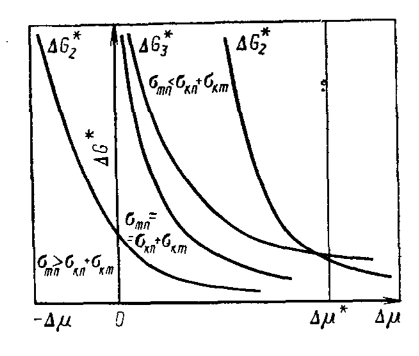


Рис. 4.4. Зависимость изменения энергии Гиббса системы при образовании трехмерных ΔG_3^* и двумерных ΔG_2^* зародышей от приращения химического потенциала $\Delta\mu$ при различных соотношениях поверхностных энергий на границах кристалл — пар ($\sigma_{\text{кп}}$), твердое тело — пар ($\sigma_{\text{тп}}$) и твердое тело — кристалл ($\sigma_{\text{тк}}$) [9].

рокристаллизации при потенциалах положительнее равновесного.

Картина несколько усложняется для зародышей, отличающихся по форме от цилиндра, но общая закономерность зависимости толщины зародыша как от пересыщения, так и от поверхностной энергии границы кристалл — основа сохраняется [8]. На рис. 4.4 представлены схематически области устойчивого зарождения двумерных и трехмерных зародышей в зависимости от характера взаимодействия зарождающейся фазы с поверхностью твердого тела — основы и степени пересыщения.

Критерий образования трехмерных зародышей и связанный с ним островковый рост пленок согласно [9] может быть выражен следующим образом:

$$\sigma_{\text{тп}} < \sigma_{\text{кп}} + \sigma_{\text{тк}} - \Delta\mu/(2K_{hkl}b^2) \quad (16)$$

где K_{hkl} — константа, зависящая от типа грани ($K_{100} = 1$, $K_{111} = \sqrt{3/2}$), b^2 — площадь, занимаемая одним атомом осаждаемого металла.

При $\sigma_{\text{тп}} > \sigma_{\text{кп}} + \sigma_{\text{тк}} - \Delta\mu/(2K_{hkl}b^2)$ рост слоев происходит путем зарождения и разрастания двумерных зародышей. Проведенное качественное рассмотрение позволяет целенаправленно выбирать материал основы и интервалы пересыщений для получения определенных структур и соответственно свойств тонких слоев.

4.1.1.3. Границы применимости классических уравнений нуклеации

Уравнения (3), (4) и все последующие были получены в предположении независимости поверхностной энергии γ (или поверхностного натяжения σ в случае капли) от радиуса кривизны кластера (критического зародыша). При достаточно высоких пересыщениях размеры критических зародышей становятся сравнимыми с атомными и использование обычных макроскопических значений пересыщений и поверхностных энергий становится некорректным.

Попытки ввести в уравнение (3) зависимость поверхностного натяжения от r [10], однако, успеха не имели (см. например,

[11]). Полученные результаты давали худшее согласие с экспериментом, чем до введения поправок.

По-видимому, введение в уравнение (3) зависимости поверхностной энергии от кривизны поверхности без учета изменения других термодинамических характеристик (таких, как плотность, состав и др.) не может дать положительного результата. Действительно, если мы обратимся к уравнению (3), то увидим, что для кластеров, размер которых соизмерим с толщиной поверхности натяжения или меньше ее, должна существовать зависимость поверхностной энергии не только от радиуса кривизны кластера, но и от значения $\Delta\mu$, входящего в первый член уравнения и характеризующего выигрыш в энергии системы при образовании кластера. Так как внутренняя энергия кластера может отличаться от таковой для макрофаз, значение $\Delta\mu = kT \ln(p_\infty/p_1)$ в уравнении (2) должно быть также соответственно скорректировано.

Часто наблюдающееся хорошее согласие классических представлений нуклеации с экспериментом в условиях высоких пересыщений, вероятно, объясняется тем, что в зародыше существует внутреннее равновесие. В этом случае классические уравнения нуклеации можно применить к описанию процесса зарождения весьма малых кристаллов; при этом нужно помнить, что свойства таких ультрадисперсных систем (в том числе и поверхностная энергия) уже не совпадают с таковыми для макрофаз, и радиус кривизны (или размер кластера) в уравнениях нуклеации получается в результате замены реальной системы, состоящей из двух фаз и поверхностного слоя (поверхности натяжения), двумя телами — кластером и исходной средой с четко определенными между ними границами [12]. Поэтому оценка размеров кристаллов и значений поверхностных энергий из экспериментальных данных о нуклеации для высоких пересыщений не имеет под собой реальной физической основы.

В то же время многочисленные исследования ультрадисперсных систем [13, 14] показывают, что для большого числа металлов ряд свойств макрофазы сохраняется до весьма малых размеров частиц.

4.1.2. КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ

4.1.2.1. Флуктуационная теория

Для получения зависимости скорости зарождения кристаллов от пересыщения в системе воспользуемся предположением о существовании в исходной фазе как одиночных молекул, так и их ассоциатов — кластеров, возникающих в результате флуктуаций. Число таких кластеров N_n, состоящих из n атомов, в среде, имеющей N частиц, можно определить, исходя из уравнения типа уравнения Больцмана:

$$N_n = N \exp[(-\Delta G_n)/(kT)] \qquad (17)$$

при условии, что $N \gg N_n$ и можно пренебречь уменьшением общего числа атомов N при возникновении кластеров. В уравнении (17) ΔG_n — работа образования кластера из n частиц. Так как по определению [см. уравнение (3) и рис. 4.2] величина ΔG_n положительна, то число кластеров с увеличением n резко уменьшается. По уравнению (17) можно определить общее число критических зародышей в системе $N^*_{n^*}$ (где n^* — число атомов в критическом зародыше). Зная число зародышей критического размера и полагая, что присоединение атома к зародышу делает его устойчивым и способным к дальнейшему росту, получим скорость возникновения таких устойчивых систем:

$$I = q_0 S_{кр} N^*_{n^*} = q_0 S_{кр} N \exp[-\Delta G^*/(kT)] \qquad (18)$$

где q_0 — плотность потока атомов; $S_{кр}$ — поверхность критического зародыша.

С учетом уравнения (5), выразив $kT \ln(p_1/p_\infty)$ через $\Delta\mu$, получим:

$$I = q_0 S_{кр} N \exp[-K/(\Delta\mu)^2] \qquad (19)$$

Уравнение (19) в общем правильно отражает экспериментально наблюдаемые зависимости скорости зарождения кристаллов от пересыщения в системе.

Уравнение (18) было получено из простейших предположений со следующими допущениями: 1) возникновение кластеров происходит независимо друг от друга; 2) отсутствуют взаимодействия между кластерами и образование конгломератов из них; 3) присоединение одного атома к зародышу критических размеров делает его полностью устойчивым; 4) число зародышей критического размера при повышении пересыщения устанавливается мгновенно.

Для не слишком высоких пересыщений и соответственно малых значений $N^*_{n^*}$ первые два допущения вполне приемлемы. Предположение же о стабильности критического зародыша после присоединения следующего атома оказывается грубым приближением.

Последовательное рассмотрение вероятности процессов присоединения и отрыва частиц, выполненное Беккером и Дёрингом [15], показало, что кластеры, больше критических размеров, также могут распадаться. С учетом этого обстоятельства в уравнение (18) должна быть введена поправка, и оно примет вид

$$I = \frac{q_0 S_{кр} N}{n^*} \left(\frac{\Delta G^*_{n^*}}{3\pi kT} \right)^{1/2} \exp[-\Delta G^*/(kT)] \qquad (20)$$

где n^* — число атомов в критическом зародыше.

Значение предэкспоненциального множителя в уравнении (20) может отличаться от таковой в уравнении (18) в зависимости от пересыщения в 1—100 раз.

Для достижения стационарного числа кластеров N_n при данном пересыщении необходимо некоторое время (инкубационный период τ). В связи с этим стационарная скорость зарождения кристаллов I_0 устанавливается через некоторое время:

$$I = I_0 \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 t/\tau) \right] \qquad (21)$$

где t — текущее время; n — число кластеров; $\tau = fkT\sigma^3 v^2/(\Delta\mu^4 q_0)$ (f — коэффициент, равный ≈ 1).

4.1.2.2. Атомистическая теория

При весьма высоких пересыщениях, когда критический зародыш состоит из одного-двух атомов, а в некоторых случаях представляет собой активный центр, присоединение к которому атома дает стабильную систему, классические уравнения нуклеации становятся неприемлемыми. В связи с этим Уолтон развил феноменологический подход к описанию процесса зарождения новой фазы, не прибегая к термодинамическим представлениям о работе образования критического зародыша.

Используя методы статистической механики и кинетической теории, Уолтон [16] получил следующее выражение для скорости образования зародышей:

$$I = R\alpha_{n^*} (R/\nu N_0)^{n^*} \exp\{[(n^*+1) Q_{ад} + E_{n^*} - E_{п.д}] (kT)^{-1}\} \qquad (22)$$

где R — скорость падения атомов на поверхность; α_{n^*} — коэффициент, зависящий от числа возможных путей образования кластера; ν — частота колебаний адсорбированных атомов; N_0 — число адсорбционных центров на единицу поверхности; n^* — число атомов в критическом зародыше; $Q_{ад}$ — теплота адсорбции одного атома; E_{n^*} — энергия диссоциации критического зародыша; $E_{п.д}$ — энергия активации поверхностной диффузии.

С несколько иных позиций уравнение (22) было получено Стояновым [17]. Уравнение (22) содержит величины n^* и E_{n^*}, которые не могут быть определены количественно из каких-либо физических представлений, поэтому в атомистической теории ограничиваются лишь феноменологическим описанием процесса. Обычно для оценки числа атомов в зародыше критического размера используют метод проб и ошибок. Например, полагая, что в условиях предельно высоких пересыщений критический зародыш состоит из одного атома, а присоединение к нему второго ведет к созданию устойчивой конфигурации, получают при $E_{n^*=1} = 0$ видоизмененное уравнение (22):

$$I_{n^*=1} = \alpha_1 R (R/\nu N_0) \exp[(2Q_{ад} - E_{п.д}) (kT)^{-1}]$$

Для меньших пересыщений и соответственно для кластеров, состоящих из 2, 3 и т. д. атомов, скорость зарождения будет описываться выражением

$$I_{n^*=2} = \alpha_2 R (R/\nu N_0)^2 \exp[(3Q_{ад} + E_2 - E_{п.д}) (kT)^{-1}]$$
$$I_{n^*=3} = \alpha_3 R (R/\nu N_0)^3 \exp[(4Q_{ад} + E_3 - E_{п.д}) (kT)^{-1}]$$

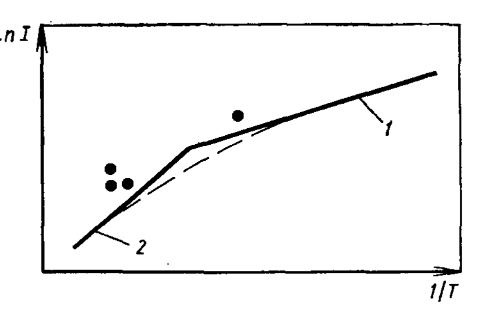


Рис. 4.5. Общий вид зависимости логарифма скорости образования зародышей от обратной температуры [16] для $n^*=1$ (*1*) и $n^*=3$ (*2*).

Сравнивая полученные уравнения с экспериментально найденными зависимостями, можно оценить число атомов в зародыше.

Отличительной особенностью атомистической теории от классической флуктуационной является немонотонная зависимость числа атомов в критическом зародыше от пересыщения. Чем меньше атомов в критическом зародыше, тем больше область пересыщений, для которой $n^* = \text{const}$. В связи с этим зависимость $\ln I$—$\Delta\mu$ представляет собой ломаную линию (рис. 4.5). Переход от одной области пересыщений к другой несколько сглажен, как это показано пунктирной кривой [17]. Немонотонную зависимость числа атомов и скорости зарождения от пересыщения можно объяснить тем, что при малом числе атомов кластеры имеют устойчивые конфигурации, состоящие из 3, 5, 7, 13 атомов, и присоединение к какому-либо агрегату атома, завершающего одну из этих устойчивых конфигураций, дает меньше ненасыщенных связей на поверхности кластера, чем добавление атома, открывающего заполнение следующей координационной сферы.

4.1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ НУКЛЕАЦИЯ

Зарождение кристаллов в условиях электрокристаллизации имеет ряд особенностей в сравнении с процессом зарождения кристаллов из пара, что должно быть учтено в уравнениях (5) и (20).

1. Величина пересыщения $\Delta\mu = kT \ln(p_1/p_\infty)$ в уравнениях, описывающих процесс зарождения новой фазы, выражается через изменение электрохимического потенциала $\Delta\bar{\mu}$:

$$\Delta\bar{\mu} = \Delta\mu + zF\Delta E \qquad (23)$$

2. Частота присоединения и отрыва атомов от кластера определяется энергией активации (в отличие от кристаллизации из газовой фазы) электрохимической реакции разряда — ионизации.

3. Скорость электрохимических реакций присоединения и отрыва зависит от кривизны поверхности кластера.

4. При стадийности разряда многовалентных ионов скорость процесса зарождения кристаллов может изменяться от усло-

вий соотношения скоростей отдельных стадий электрохимических реакций и массопереноса.

5. На границе фаз существует двойной электрический слой с напряженностью 10^6—10^7 В/см.

6. Процесс протекает в условиях адсорбции молекул воды, анионов и других веществ, возникновения субмоноатомных слоев кристаллов до образования собственно фазы металла.

7. Скорость доставки ионов к поверхности основы в условиях электрокристаллизации меньше, чем при росте из пара. В связи с этим диффузионные процессы и конвекция при росте, а в некоторых случаях и при зарождении кристаллов должны играть более существенную роль.

Первые четыре фактора должны быть учтены в уравнении (20) при оценке частот отрыва и присоединения «строительных элементов» к кластеру и при определении величины q_0, а при существенном вкладе поверхностной диффузии должны быть учтены и диффузионные процессы (пункт 7).

Факторы, отраженные в пунктах 1,4—6, следует учитывать в уравнении (5) при оценке зависимости работы образования зародыша от пересыщения.

4.1.3.1. Стадии, предшествующие образованию новой фазы

Уже давно было замечено, что при катодной поляризации на поверхности металлов (золото, платина, серебро и др.) могут выделяться адсорбционные слои атомов других металлов при потенциалах значительно ($\approx$0,5 В) положительнее их равновесного потенциала [18]. Позднее был получен обширный материал по выделению субмонослоев металлов в области потенциалов положительнее потенциалов образования самостоятельной фазы. Изучение образования монослоев металлов первоначально стимулировалось развитием циклической вольтамперометрии, а затем исследование механизма образования, свойств и строения монослойных отложений приобрело самостоятельное значение, поскольку возникновение субмонослоев, как выяснилось, определяет электрокаталитические свойства поверхности и кинетику электрохимических реакций [19], адсорбционные свойства [20, 21], скорость зарождения кристаллов [22] и некоторые другие свойства.

Возникновение монослоя металла (а в некоторых случаях даже двух или трех слоев) в области потенциалов более положительных, чем равновесный, явилось предметом многочисленных исследований [23]. На рис. 4.6 представлены типичные циклические вольтамперограммы, характеризующие катодный и анодный процессы образования и растворения субмонослойных осадков [24]. Видно, что для таллия наблюдается два интенсивных пика токов осаждения и растворения монослоев. Первый монослой образуется при потенциалах $\approx$0,25 В, а второй при $\approx$0,04 В. Кроме этого, есть еще менее выраженные пики около

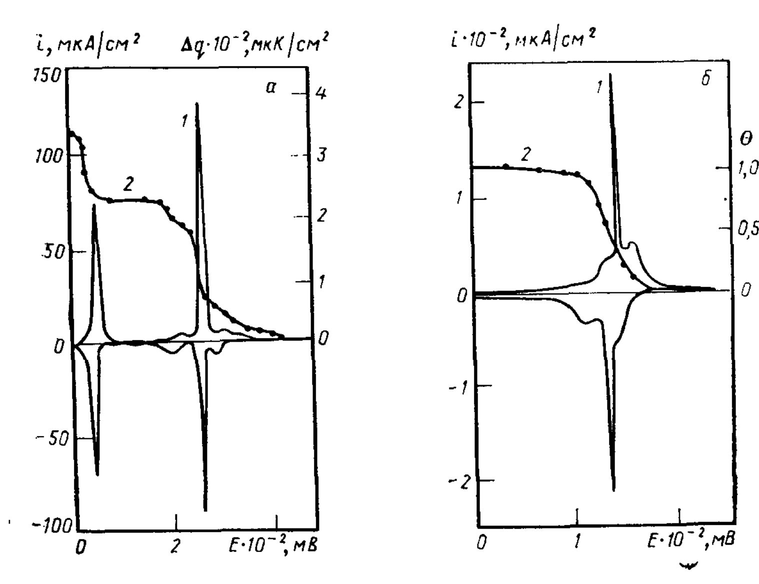


Рис. 4.6. Циклические вольтамперограммы (*1*) и зависимость количества электричества Δq, идущего на заполнение монослоя, или степени заполнения θ', от потенциала электрода (*2*) при выделении таллия из сернокислого раствора (*а*) и свинца из хлорнокислого (*б*) на поверхности грани (111) монокристалла серебра [24].

первого пика. На этом же рисунке приведена зависимость количества электричества Δq, расходуемого на образование субмонослоя (кривая *2*) и характеризующего степень заполнения поверхности θ'.

В результате обобщения большого числа экспериментальных данных [23] установлена эмпирическая зависимость положения пика, характеризующего область потенциалов образования монослоя, от работы выхода электронов W. Сдвиг потенциала пика в положительную сторону от его равновесного значения ΔE оказался равным

$$\Delta E = {}^1/_2 \Delta W \tag{24}$$

где ΔW — разность работ выхода электронов металла основы и осаждающегося металла.

На рис. 4.7 приведены экспериментальные данные для ряда систем. Видно, что для большинства металлов действительно имеется тенденция к увеличению ΔE с ростом разности работ выхода электронов ΔW с коэффициентом, близким $^1/_2$.

Наблюдаемая зависимость ΔE от ΔW в работе [23] была объяснена возникновением полярной связи между основой и выделяющимся металлом, так как разность работ выхода пропорциональна разности электроотрицательностей компонентов системы. С этих же позиций было объяснено влияние адсорбции ионов хлора и иода на величину и положение пика.

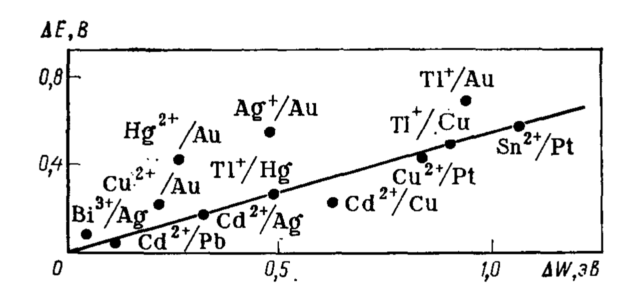


Рис. 4.7. Зависимость потенциала смещения пика ΔE от разности работ выхода электрона ΔW для различных систем [23].

Из разд. 4.1.1.2 следует, что при $\Delta\gamma<0$, когда поверхностная энергия осаждаемого металла меньше, чем металла основы, образование двумерных зародышей происходит при «недосыщении» (см. рис. 4.4), т. е. (в терминах электрокристаллизации) при потенциалах положительнее равновесного. Установить связь между величинами ΔE и ΔW можно, воспользовавшись результатами работ [25—27], в которых был проведен расчет поверхностной энергии металлов, исходя из распределения электронной плотности вблизи границы металл — вакуум.

По данным работ [26, 27], следует, что

$$\gamma = {}^1/_2 Q_e \psi_e^{m-s}$$

Если учесть, что $\Delta\psi_e^{m-s} \approx \frac{1}{e}[W_с - W_п]$ (где $W_п$ и $W_с$ — работы выхода электрона из подложки и осаждаемого слоя), получим:

$$\Delta\gamma \approx {}^1/_2 \Delta Q_e^+ \Delta W \tag{25}$$

где Q_e^+ — заряд «электронного конденсатора» границы металл — вакуум.

Для исследованных металлов значения Q_e^+ различаются не очень сильно [27], поэтому уравнение (25) становится аналогичным эмпирической зависимости (24). В то же время уравнение (25) позволяет объяснить наблюдающееся отклонение от простейшей зависимости (24) изменением величины Q_e^+ и влияние адсорбции поверхностно-активных ионов на величину ΔE пика. Согласно [27] адсорбция заряженных частиц, оказывающая влияние на величину ψ_e^{m-s}, а следовательно, и на W и на потенциал точки нулевого заряда поверхности катода, должна сказываться как на положении пика (величине ΔE), так и на его ширине.

Изучение механизма образования субмоноатомных слоев представляет собой сложную задачу, так как часто сопровождается побочным явлением — образованием сплава [28], перестройкой расположения атомов по мере заполнения поверхности и изменением степени переноса заряда. В связи с этим возник ряд моделей механизма процесса, в которых иногда используются диаметрально противоположные представления. Большинство исследователей придерживаются представлений об адсорбционном характере процесса возникновения субмоноатомных слоев [28—30]. В работах [31, 32] формирование слоев рассматривается как фазовый переход с образованием двумерных зародышей из атомов адсорбируемого металла. Напротив, в [33] развиваются представления об адсорбции частиц, несущих заряд; последний вызывает их взаимное отталкивание и притяжение к поверхности металла за счет сил зеркального изображения. Модель [33], по-видимому, в большей степени применима к адсорбционным слоям водорода или органических веществ, для которых энергия взаимодействия частиц мала. Для металлов энергия межатомных взаимодействий значительна и не может не сказаться на строении адсорбционных слоев.

В настоящее время наиболее распространенной моделью процесса образования субмонослоев является адсорбционная. Обобщенное уравнение изотермы адсорбции, учитывающее энергию связи атомов с подложкой и между собой, было получено в работе [34]:

$$\Delta E = \Delta E_j^{\theta'\to\theta'_{j-1}} + \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{\gamma_э} - \frac{1}{z}\right)\ln a_{M^{z+}} - \frac{RT}{\gamma_э F}\times$$
$$\times\left[\ln\left(\frac{\theta' - \theta'_{j-1}}{\theta'_j - \theta'}\right) + f_j(\theta' - \theta'_{j-1}) + g_j(\theta' - \theta'_{j-1})^{3/2}\right] \tag{26}$$

где $\Delta E_j^{\theta'\to\theta'_{j-1}}$ — сдвиг потенциала при образовании монослоя со степенью заполнения θ'_{j-1}; θ'_{j-1} и θ'_j — начальное и конечное заполнение поверхности соответственно; f_j и g_j — постоянные аттракционного взаимодействия атомов с подложкой и между собой; $\gamma_э$ — электросорбционная валентность адатомов (адионов).

При $\theta'_j=0$ и $\theta'_j=1$ уравнение (26) упрощается и приобретает вид

$$\Delta E = \Delta E^{\theta'\to 0} + \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{\gamma_э} - \frac{1}{z}\right)\ln a_{M^{z+}} -$$
$$- \frac{RT}{\gamma_э F}\left[\ln\frac{\theta'}{1-\theta'} + f\theta' + g(\theta')^{3/2}\right] \tag{27}$$

Сравнение экспериментальной зависимости ΔE от θ'_j для Au/Ag с предсказанной уравнением (27) показало, что f_j должен иметь аномально высокое значение 22—25, а для систем Au/Pb^{2+} и Pt/Pb^{2+} оно еще больше — 41 и 94 соответственно.

Высокие значения были получены и для аттракционной постоянной Фрумкина g_j, что указывает на сильное межатомное взаимодействие. Таким образом, уравнения (26) и (27) формально описывают процесс и не отражают механизма всех стадий процесса.

Основное отличие модели двумерного зарождения от адсорбционной заключается в необходимости учета некоторого пересыщения для возникновения двумерного зародыша (урав-

нение 15). При этом уже возникшие зародыши растут при потенциалах ниже, чем перенапряжение нуклеации.

При сопоставлении катодного и анодного пиков (см. рис. 4.6) на вольтамперограммах было замечено, что даже при очень медленном изменении потенциала катодный пик всегда несколько отрицательнее, чем анодный. Это обстоятельство было объяснено в работах [31, 32] перенапряжением двумерной нуклеации.

Вопрос о том, будет ли после зарождения двумерный кристалл расти в результате присоединения атомов с разрастанием островковых структур, или присоединение атомов будет происходить беспорядочно по всей поверхности подложки (адсорбция), может быть решен из рассмотрения изменения термодинамического потенциала системы при присоединении новых частиц [35]:

$$\Delta G = L\xi x(1-x) + RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)] \qquad (28)$$

где L — теплота фазового перехода; ξ — число ближайших соседей у присоединившегося атома; $x = N_a/N$ (N и N_a — общее число атомов и число атомов, перешедших фазовую границу).

Второй член уравнения (28) характеризует конфигурационную энтропию ΔS.

Для органических веществ энергия связи в кристаллической решетке невелика, и при достаточно высокой температуре величина $|T\Delta S|$ оказывается больше, чем $|L\xi x(1-x)|$. Для таких систем выгоднее существование двумерного газа и соответственно рост слоя путем прямого присоединения молекул к поверхности подложки. Для металлов $|L\xi x(1-x)| \gg |T\Delta S|$, поэтому кристаллы растут путем последовательного зарождения и распространения по грани моноатомных слоев [2].

Между послойным ростом металлов на собственной грани [2] и ростом субмонослоев в области потенциалов положительнее равновесного имеются существенные отличия: 1) величина $L\xi$ в уравнении (28) зависит от степени заполнения θ' и характера распределения адсорбата; 2) каждому значению потенциала соответствует определенная степень заполнения поверхности, поэтому все потенциалы являются квазиравновесными и возрастание потенциала не означает роста перенапряжения. Эти два обстоятельства существенно изменяют условия возникновения упорядоченных двумерных слоев.

На первой стадии при $\theta' \ll 1$ до появления первого пика наблюдается образование адсорбционных слоев, состоящих из одиночных атомов и кластеров, число которых определяется уравнением [20]. При высоких степенях заполнения, соответствующих потенциалу пика, по-видимому, становится возможным образование собственной двумерной фазы, которую следует рассматривать как перестройку в адсорбционном слое [36], причем первоначально может образовываться менее стабильная фаза, которая при более высоких степенях заполнения и более высоких потенциалах может претерпевать структурные превращения. Возможно, что пики — сателлиты в окрестности основного пика (см. рис. 4.6) являются результатом протекания таких процессов.

Из проведенного рассмотрения можно сделать два важных вывода.

При изучении процессов нуклеации в электрохимических системах необходимо учитывать образование поверхностных слоев металлов. Большинство металлов, используемых в качестве катодов, в действительности не являются «инертными» металлами, и на их поверхности происходит электрохимическое выделение металла еще до стадии образования собственной фазы.

Строение и свойства субмоноатомных слоев зависят от степени заполнения и соответственно от отклонения потенциала от его равновесного значения. В связи с этим небезразлично, при каком потенциале (область потенциалов более положительна, чем равновесный потенциал выделяемого металла) находился электрод перед подачей импульса зарождения кристаллов.

4.1.3.2. Классические представления

Уравнение (5) для электрохимической нуклеации обычно записывается [1] в виде

$$\Delta G^{*э} = \Phi v^2 \gamma^3/(zF\eta)^2 \qquad (29)$$

При этом полагают, что γ не зависит от перенапряжения (η)*.

Считая [1] предэкспоненциальный множитель в уравнениях (19) или (20) также независимым от потенциала, получим простейшее уравнение электрохимической нуклеации:

$$I = K_1 \exp(-K_2/\eta^2) \qquad (30)$$

где

$$K_1 = \frac{q_0 S_{кр} N}{n^*}\left(\frac{\Delta G^{*э}{}_{n^*}}{3\pi kT}\right)^{1/2} \quad и \quad K_2 = \frac{\Delta G^{*э}{}_{n^*}\eta^2}{kT}$$

Это уравнение многократно экспериментально проверяли на ряде модельных систем (осаждение серебра, ртути, кадмия и свинца на платине). Было получено хорошее согласие опытных данных с зависимостью скорости зарождения кристаллов от перенапряжения, предсказанной уравнением (30). На рис. 4.8 и 4.9 показаны первые результаты по исследованию процессов электрохимической нуклеации. Видно, что действительно наблюдается линейная зависимость логарифма скорости зарождения (или времени «ожидания») от обратного значения квадрата

* Следует иметь в виду, что в работах по электрокристаллизации металлов под перенапряжением обычно понимают величину $\eta = E - E_p$, в отличие от принятой в электрохимии $\eta = E_p - E$.

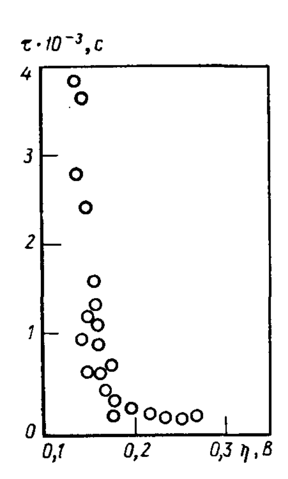


Рис. 4.8. Зависимость среднего времени «ожидания» τ до появления первого зародыша серебра на поверхности платины от перенапряжения η. (Осаждение вели из 1 н. $AgNO_3$ [40].)

перенапряжения. Из рис. 4.9 следует, что зарождение кристаллов свинца происходит с большей скоростью, чем серебра, как это и предсказывает уравнение (29), поскольку для металла с большей валентностью работа нуклеации должна быть меньше. Кроме того, значения $\gamma_{Pb} < \gamma_{Ag}$, что также способствует уменьшению $\Delta^{*э}$. Таким образом, уравнения (29) и (30) дают верную качественную зависимость скорости нуклеации от основных параметров процесса, однако попытка количественной оценки K_1 и K_2, в частности, значений γ, входящих в величину K_2, была неудачной.

Проверка уравнения (30) обычно проводилась в узком интервале изменений потенциалов ~10—20 мВ, поэтому допущение о независимости K_1 от перенапряжения катода было приемлемым. При исследовании скорости зарождения кристаллов в более широком интервале перенапряжений линейная зависимость между $\ln I$ и $1/\eta^2$ не наблюдается [37].

В условиях электрокристаллизации в отличие от кристаллизации из пара величина q_0 — поток вещества — определяется кинетикой электрохимической реакции и, таким образом, зависит от перенапряжения катода [38]. При этом частота отрыва и присоединения атомов к кластеру должна быть выражена через скорость электрохимической реакции с учетом кривизны поверхности кластеров [39]. Последнее вытекает непосредственно из уравнения (23), так как для кластеров малого размера $\Delta\mu$ зависит от радиуса частиц. Таким образом, оперировать в уравнении (30) только лишь изменением электрического члена электрохимического потенциала без учета изменения величины $\Delta\mu$ некорректно.

Рассмотрение всех указанных выше обстоятельств было проведено для случаев прямого встраивания строительных элементов в решетку кластера и в результате поверхностной диффузии атомов [39]. Для прямого разряда ионов на поверхности кластера получено следующее уравнение:

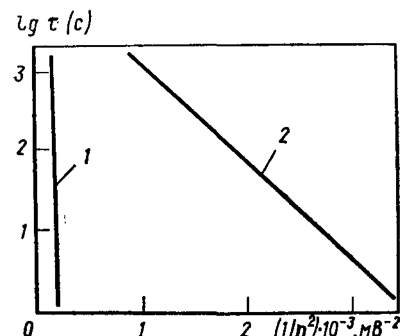


Рис. 4.9. Зависимость $\lg\tau$ от $1/\eta^2$ для:

1 — серебра из 1 н. $AgNO_3$; *2* — свинца из 2 н. $Pb(NO_3)_2$ [41].

$$I = K_1^{\text{пр}} i_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right)\eta^2 \exp\left[\frac{(1+\alpha)ze\eta}{kT}\right]\exp\left(-\frac{K_2}{\eta^2}\right) \qquad (31)$$

где

$$K_1^{\text{пр}} = z_1^0 S_1 \frac{ze}{2kT}\sqrt{\frac{1}{3\pi K_2}}\exp\left(\frac{\gamma S_1}{kT}\right)$$

где u — фактор, учитывающий каталитические свойства поверхности; z_1^0 — число атомов, адсорбированных на единице поверхности; S_1 — поверхность одного атома.

Уравнение с учетом поверхностной диффузии отличается только выражением величины K_1, которая имеет вид

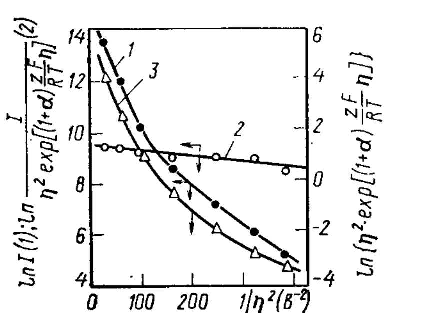
$$K_1^{\text{пд}} = (z_1^0)^2 L \exp\left(\frac{\gamma S_1}{kT}\right)\exp\left(-\frac{E_{\text{п.д}}}{kT}\right)\frac{zF}{2kT}\sqrt{\frac{1}{3\pi K_2}}$$

где L — периметр атома; $E_{\text{п.д}}$ — энергия активации поверхностной диффузии.

Таким образом, как в случае прямого встраивания, так и при поверхностной диффузии, зависимость предэкспоненциального множителя K_1 от перенапряжения оказывается одинаковой.

На рис. 4,10, *а* приведена зависимость $\ln I$—$1/\eta^2$ для серебра, полученная в работе [37], а также зависимость в координатах $\ln\{\eta^2 \exp[(1+\alpha)(ze/kT)\eta]\}$—$1/\eta^2$. Кривая, характеризующая эту функцию, практически совпадает с экспериментальной, и значение $\exp(-K_2/\eta)$ мало отличается от единицы.

На рис. 4.10, *б* представлены зависимости, характеризующие двумерное зарождение кристаллов. Видно, что в координатах $\ln I/\{\eta^2 \exp[(1+\alpha)(ze/kT)]\}$—$1/\eta$ получается прямая. Значение K_2, вычисленное из наклона, соответствует краевой энергии $1{,}6\cdot10^{-13}$ Дж/см, которая оказалась близкой к значению $2\cdot10^{-13}$ Дж/см, найденной при зарождении двумерных кристаллов на бездислокационных гранях серебра [2]. Из полученных ре-



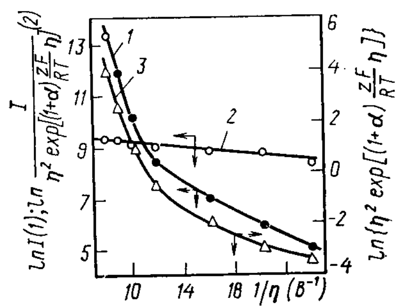


Рис. 4.10. Экспериментальная зависимость стационарной скорости I нуклеации серебра на стеклоуглероде и поправочного множителя в уравнении (31) от перенапряжения в разных координатах [37].

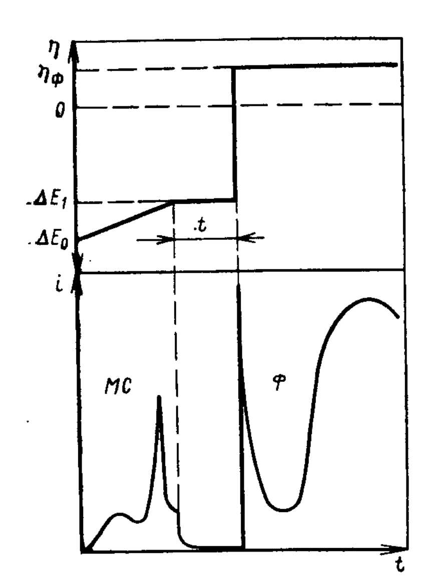


Рис. 4.11. **Схема изменения потенциала и тока при изучении влияния θ′ на скорость зарождения кристаллов [42].**

МС — область заполнения монослоя; Ф — область существования фазы; ΔE_0 и ΔE_1 — потенциалы, соответствующие $\theta'=0$ и $\theta'=\theta_1'$; $\eta_Ф$ — перенапряжение нуклеации.

зультатов видно, что последовательный учет кинетики электродной реакции не только вносит существенные коррективы в значения предэкспоненциального множителя, но и может в некоторых случаях изменить наши представления о механизме процесса.

Из разд. 4.1.3.1 следует, что предполагавшаяся в флуктуационной теории нуклеации индифферентность поверхности катода в большинстве случаев неоправданна. Исключение составляет, может быть, поверхность платинового электрода, окисленного при высоких анодных потенциалах.

Влияние субмоноатомных слоев на кинетику зарождения кристаллов таллия и свинца можно проследить по данным [22, 24, 42]. В качестве подложки использовали грани (111) и (100) монокристалла серебра. На рис. 4.11 представлена схема программы изменения потенциала, которая использовалась при формировании субмонослоя с определенной степенью заполнения θ′ (линейное повышение потенциала от ΔE до ΔE_1). Стабилизация слоя достигалась минутной выдержкой при потенциале ΔE_1. После этого накладывали перенапряжение нуклеации $\eta_Ф$ (обычно 13—19 мВ). При этом же потенциале регистрировали ток, идущий на рост возникших зародышей, значение которого характеризовало их число (рис. 4.12). В исследованном интервале потенциалов степень заполнения поверхности составляла (0,8—1) θ′ и соответствовала практически полностью сформированному слою (рис. 4.12, *б*).

Данные о кинетике зарождения кристаллов и результаты по их доращиванию (рис. 4.12, *а*) однозначно указывают на возрастание скорости нуклеации с понижением степени заполнения монослоя (рис. 4.12, *б*). Таким образом, степень заполнения и структура субмоноатомных слоев играют важную роль в процессах нуклеации.

Полученный результат — более высокая скорость нуклеации на субмоноатомных слоях с меньшей степенью заполнения и упорядоченности — кажется неожиданным. Как предполагают [42], наблюдаемая зависимость скорости нуклеации от степени заполнения θ′, по-видимому, может быть объяснена снижением числа активных центров по мере заполнения слоя.

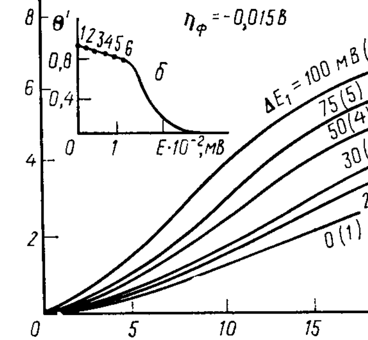


Рис. 4.12. Зависимость ток — время от ΔE_1 при осаждении свинца из раствора $Pb(ClO_4)_2$ (10^{-2} *М*), $NaClO_4$ (0,5 *М*) и $HClO_4$ ($5\cdot10^{-3}$ *М*) на грани (111) монокристалла серебра (*а*) и зависимость степени заполнения монослоя от потенциала (*б*) [42].

При обсуждении причин зависимости скорости нуклеации от степени заполнения поверхности необходимо учитывать, что в эксперименте перенапряжение нуклеации отсчитывалось от равновесного потенциала таллия или свинца соответственно [22, 24, 42], однако в первый момент значение перенапряжения нуклеации, возможно, следовало отсчитывать от исходного квазиравновесного потенциала ΔE_1. Таким образом, эффективное значение перенапряжения нуклеации не было постоянным и было выше для менее заполненных слоев, а следовательно, должна быть выше и скорость нуклеации.

4.1.3.3. Атомистическая теория

Атомистическая теория для электрохимических процессов исходит из статистики образования кластеров в результате случайных процессов отрыва и присоединения одиночных атомов [4]. Вероятности присоединения ω_{+n} и отрыва ω_{-n} атомов для кластеров, состоящих из n атомов, выражаются как $M_n = (\omega_{-2}\omega_{-3}\ldots\omega_{-n})/(\omega_{+2}\omega_{+3}\ldots\omega_{+n})$, а скорость процесса нуклеации имеет вид

$$I = \omega_{+1}Z_1\Big/\left(1+\sum M_n\right) \qquad (32)$$

где Z_1 — число активных центров.

По определению для кластеров размерами меньше критических присоединение атома повышает энергию Гиббса (см. рис. 4.2). Таким образом, $\omega_{-2}\gg\omega_{+2}$, $\omega_{-3}\gg\omega_{+3}$ и т. д. Для кластеров с числом $n\geqslant n^*$ должно наблюдаться обратное соотношение частот присоединения и отрыва.

Так, для кластера с $n^*=1$ $\omega_{+2}\gg\omega_{-2}$, $\omega_{+2}\omega_{+3}\gg\omega_{-2}\omega_{-3}$ и т. д. Это означает, что в знаменателе уравнения (32) $\Sigma M_n\ll1$, и уравнение (32) упрощается: $I=\omega_{+1}Z_1$. В общем случае соотношение между членами суммы в окрестности критического зародыша можно выразить неравенством $M_{(n^*-1)}\ll M_{n^*}\gg M_{(n^*+1)}$.

Таким образом, в атомистической теории можно ограничиться рассмотрением одного члена суммы, соответствующего критическому зародышу. Иными словами, критический зародыш со-

ответствует комплексу атомов, имеющему в знаменателе уравнения (32) наибольший член.

Для определения скорости нуклеации I по уравнению (32) необходимо выразить скорости присоединения ω_{+i} и отрыва ω_{-i} через электрохимические величины:

$$\omega_{+i} = i_0 \exp[-(\Delta\varphi_i + \alpha ze\eta)/kT] \quad (33)$$

$$\omega_{-i} = i_0 \exp[-(\Delta\varphi_i - (1-\alpha)\, ze\eta)/kT] \quad (34)$$

В уравнения (33) и (34) входит величина $\Delta\varphi_i$, которая характеризует изменение энергетического состояния атомов в кластере по сравнению с состоянием в ячейке того же размера в объеме металла. Для кластеров большого размера эта величина равна поверхностной энергии зародыша. В атомистической теории значения $\Delta\varphi_i$ не поддаются определению.

Подставив (34) в (32) и сделав соответствующие преобразования, получим:

$$I = K \exp\left[-\frac{\varphi_{n^*}}{kT}\right] \exp\left[\frac{(n^*+\alpha)\, ze\eta}{kT}\right] \quad (35)$$

где $\varphi_{n^*} = \Sigma\Delta\varphi_i$. Как и при росте кристаллов из пара (см. разд. 4.1.2.2), $\ln I$ дискретно изменяется с пересыщением. Проверка зависимости $\ln I(\eta)$, предсказанной уравнением (35), была выполнена для ряда систем и дала хорошие результаты.

4.1.3.4. Факторы, определяющие максимальное число зародышей

Из уравнения следует, что после подачи импульса перенапряжения через некоторое время устанавливается стационарная скорость нуклеации (рис. 4.13), зависящая от перенапряжения и концентрации раствора.

При дальнейшем увеличении времени процесса наступает насыщение и зарождение новых кристаллов прекращается (см. рис. 4.13). Время достижения насыщения не может быть получено из уравнений (20), (30) или (31).

Многочисленные эксперименты, начиная с ранних работ по нуклеации, указывают на зависимость кинетики зарождения кристаллов от состояния поверхности и типа грани. Например, на платине зарождение кристаллов серебра и ртути происходит при более низких перенапряжениях на грани (111), чем на гранях (100) и (110) [43]. Напротив, скорость нуклеации свинца и таллия на грани (100) монокристалла серебра неизмеримо выше, чем на грани (111) [22, 24, 42]. Для объяснения наблюдаемых зависимостей было высказано предположение о существовании активных центров, на которых происходит нуклеация и исчерпание которых при данном η и может явиться причиной насыщения [см. уравнение (32)]. Так как с повышением перенапряжения активными в отношении зарождения кристаллов

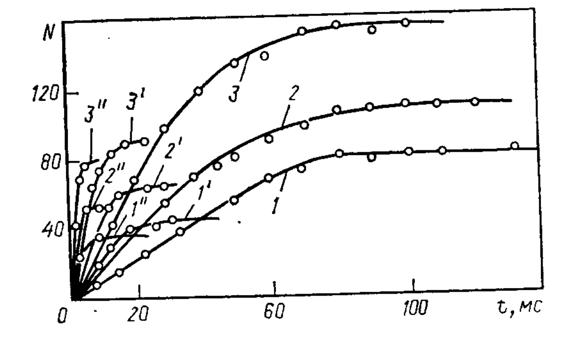


Рис. 4.13. **Зависимость числа N зародышей ртути на платине от длительности импульса t при разных значениях пересыщения (1—84; 2—85; 3—86 мВ) и концентрациях $Hg_2(NO_3)_2$:**
1÷3 — 0,48; 1'÷3' — 0,24 и 1''÷3'' — 0,12 *М* [43].

становятся новые центры, предельное значение числа зародышей увеличивается. С этих позиций, однако, трудно объяснить влияние концентрации разряжающихся ионов (см. рис. 4.13), ибо в этом случае число активных центров с уменьшением концентрации должно было бы падать.

Наблюдения за процессом нуклеации серебра и ртути позволили установить, что вблизи уже сформировавшихся кристаллов возникновения новых зародышей не происходит. Образуются так называемые зоны экранирования, или зоны, исключающие зарождение кристаллов [43]. Радиус такой зоны тем меньше, чем выше перенапряжение и чем меньше размер кристалла (рис. 4.14).

Анализ показывает, что в условиях электрокристаллизации размер зон определяется преимущественно электрическим экранированием. Перекрытие зон является условием прекращения нуклеации и постоянства числа кристаллов при данном перенапряжении [43, 45], так как активные центры, попавшие в зону экранирования, уже не принимают участия в процессе. К сожалению, природа активных центров пока не ясна. Предполагается, например, что для окисленной платины это могут быть поры в оксиде [43], и это подтверждается тем, что с увеличением длительности анодной поляризации платины уменьшается число активных центров (пор) и скорость зарождения кристаллов резко замедляется. Активные центры оказывают влияние на скорость зарождения в результате снижения работы образования кристаллического зародыша при возникновении взаимодействия атом — субстрат [44] и, как видно из уравнения (31), изменения предэкспоненциального множителя в уравнении (30).

Рис. 4.14. **Зависимость отношения радиуса капли ртути к радиусу зоны экранирования r/R от обратного перенапряжения [45].**

Обсуждая причины влияния поверхности катода на скорость нуклеации, не следует забывать и о весьма сильной зависимости кинетики электрохимической реакции от материала электрода. В уравнении (31) это отражается прежде всего на значении $i_0 \exp(u/kT)$.

Из сказанного ясно, что для систем с высокими токами обмена, таких, как серебро или ртуть, нельзя получить сплошных осадков, оперируя только значениями пересыщений и длительностью импульса зарождения кристаллов. Рассмотрение механизма проявления зон экранирования [43, 45] позволило установить, что их размер зависит от соотношения скоростей разрастания кристаллов и скорости нуклеации. Поскольку скорость нуклеации в меньшей степени зависит от перенапряжения, снижение токов обмена, концентрации или ингибирование процесса линейного роста кристаллов должно способствовать получению большего числа кристаллов на начальных стадиях электрокристаллизации. На практике широко используют указанные возможности, применяя лиганды или поверхностно-активные вещества, тормозящие линейный рост кристаллов.

Добавки могут, тормозя линейный рост кристаллов, ускорять процесс нуклеации в результате снижения поверхностной энергии кластера. Это наиболее благоприятный случай при использовании добавок для получения мелкокристаллических осадков. Но те же добавки при других концентрациях могут снижать число активных центров и частоту присоединения атомов к критическому зародышу, замедляя скорость нуклеации, и соответственно ухудшать распределение металла. Так как частота присоединения и отрыва атомов и линейная скорость кристаллов определяются кинетикой электродного процесса, влияние ПАВ должно было бы в одинаковой мере затруднять как зарождение, так и рост кристаллов, но это, по-видимому, вследствие различия в величинах адсорбции на металле катода и на поверхности кластера, наблюдается не всегда. Необходимо также учитывать влияние плоской и искривленной поверхностей [12] на степень адсорбции добавок.

4.1.3.5. Перенапряжение нуклеации

В уравнениях (30, 31, 36) величина перенапряжения использована в качестве меры превышения электрохимического потенциала системы над равновесным. Формально оно может быть записано в виде

$$\eta_к = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ад,0}}{c_{ад,\eta}} \qquad (36)$$

где $c_{ад,0}$ и $c_{ад,\eta}$ — концентрации адатомов в условиях равновесия и при данном перенапряжении.

Из уравнения (23) следует, что η, являясь переменной электрической составляющей электрохимического потенциала, отражает изменение его при наложении потенциала на электрод. Сказанное справедливо при условии, что величина $\Delta\mu$ при этом остается неизменной. В случае зарождения кристаллов, состоящих из одного или нескольких атомов, уже нельзя оперировать значениями $\Delta\mu$, свойственными макрофазам, как это следует из атомистической теории. Разница $\Delta\mu - \Delta\mu^*$ (где $\Delta\mu^*$ — изменение химического потенциала при нуклеации ультрадисперсных систем) должна быть учтена при определении пересыщения. Из общей величины перенапряжения следует вычесть также омическую составляющую, которая может быть значительной, если процессы заряжения двойного слоя и нуклеации не разделены во времени. Надо учесть и изменение химического потенциала системы в результате уменьшения концентрации разряжающихся ионов. В этом случае эффективное перенапряжение нуклеации будет иметь вид

$$\eta_{эфф} = \eta - \Delta\eta^* - \Delta\eta_{ом} - \Delta\eta_{конц} \qquad (37)$$

где $\Delta\eta^* = zF\Delta\mu^*$; $\Delta\eta_{ом}$ и $\Delta\eta_{конц}$ — омическая и концентрационная составляющие перенапряжения.

Процесс нуклеации при электрокристаллизации можно представить либо как единый процесс разряда и построения кристаллической решетки, а флуктуации плотности вещества как флуктуации процессов разряда и ионизации, либо как разделенные во времени процессы разряда ионов с образованием нейтральных адатомов и последующим процессом зарождения кристаллов. В последнем случае появляется кажущаяся возможность разделить перенапряжения электрохимической реакции и пересыщения нуклеации. Остановимся на этом несколько подробнее.

В условиях электрохимической нуклеации концентрация адатомов входит только в предэкспоненту уравнения (31) и не сказывается на общей величине перенапряжения. При зарождении кристаллов из адатомов в уравнение (31) должно быть подставлено перенапряжение кристаллизации $\eta_к$, определяемое уравнением (36).

Анализ, проведенный в [46], показывает, что в отсутствие потребления адатомов (до момента возникновения зародышей) концентрация адатомов при данном перенапряжении изменяется во времени по следующему закону:

$$c_t = c_0 \exp\left(\frac{zF}{RT}\eta\right) - c_0\left[\exp\left(\frac{zF}{RT}\eta\right) - 1\right] \exp \times \\ \times \left\{-\frac{i_0 t}{zFc_0} \exp\left[-(1-\alpha)\frac{zF}{RT}\eta\right]\right\} \qquad (38)$$

где c_0 и c_t — концентрации адатомов в условиях равновесия и к моменту времени t.

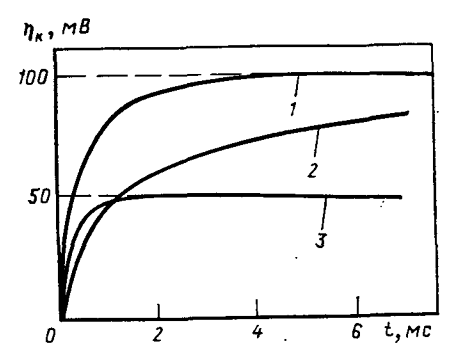


Рис. 4.15. Зависимость $\eta_к$ от времени в отсутствие расхода атомов при $c_0=10^{-10}$ моль/см² и следующих параметрах:

1 — $\eta=0{,}1$ В, $i_0=0{,}06$ А/см²; *2* — $\eta=0{,}1$ В, $i_0=0{,}01$ А/см²; *3* — $\eta=0{,}05$ В, $i_0=0{,}06$ А/см² [46]. (Пунктирные линии соответствуют перенапряжениям катода.)

Изменение c_t от времени для некоторых конкретных систем приведено на рис. 4.15. Видно, что перенапряжение $\eta_к$ становится равным общему перенапряжению за время, меньше периода нестационарности процесса. Таким образом, вне зависимости от принятого механизма нуклеации в уравнения (30) или (31) входит измеряемое перенапряжение η или $\eta_{эфф}$ с учетом упомянутых выше поправок [см. уравнение (37)].

При стадийном разряде поливалентных катионов, например меди или индия, у которых ионы промежуточной валентности достаточно стабильны, равновесие реакции $Cu_{ад} \rightleftarrows Cu^{+}$ позволяет, варьируя условия конвекции (скорости вращения дискового электрода), изменять концентрацию ионов Cu^+ и соответственно концентрацию адатомов меди при одинаковом общем перенапряжении [47]. Полученные результаты по зависимости скорости зарождения от концентрации адатомов лучше соответствуют модели «прямого встраивания» при электрохимической нуклеации.

4.2. РОСТ КРИСТАЛЛОВ

4.2.1. ПОСЛОЙНЫЙ РОСТ ГРАНЕЙ

Рост кристаллов может происходить по трем различным механизмам: 1) нормального роста, т. е. путем прямого присоединения атомов к произвольному месту грани кристалла; 2) послойного отложения путем зарождения и тангенциального распространения двумерных слоев (или их пакетов); 3) слоисто-спирального роста на винтовых дислокациях.

Нормальный рост (т. е. рост, при котором грань перемещается в направлении нормали) для металлов при низких пересыщениях, по-видимому, не наблюдается в соответствии с условием (28). Второй и третий типы кристаллизации были изучены количественно на гранях серебра без винтовых дислокаций или с единичными винтовыми дислокациями [2, 48].

На бездислокационных гранях серебра нуклеация двумерных зародышей в соответствии с уравнениями (14) и (15) для электрохимического процесса имеет вид:

$$I = K_1 \exp(-K_2/\eta) \qquad (39)$$

Изучение процессов двумерной нуклеации на гранях (111) и (100) [2] показало, что линейная зависимость $\ln I - 1/\eta$, предсказанная уравнением (39), действительно наблюдается. Вычисленное из наклона кривой $d \ln I / d(1/\eta)$ значение удельной краевой энергии в соответствии с (15) оказалось равным $\varkappa = 2 \cdot 10^{-13}$ Дж/см. Значения константы K_2, а значит, и работы образования двумерного зародыша, практически не зависят от типа грани. В то же время значение константы K_1 для нуклеации на грани (100) на несколько порядков выше, чем для грани (111):

$$K_{1(100)} = 10^{12} \div 10^{14}\ с^{-1} \cdot см^{-2} \quad и \quad K_{1(111)} = 10^{10} \div 10^{11}\ с^{-1} \cdot см^{-2}$$

Напомним, что соотношение скоростей нуклеации таллия и свинца на этих гранях (см. разд. 4.1.3.1) оказалось близко к найденному для собственной фазы серебра.

Зависимость скорости нуклеации от типа грани может быть объяснена как различием в поведении активных центров на гранях с разными индексами, так и различием в кинетике электрохимических реакций, определяющих частоты присоединения и отрыва атомов от зародыша критических размеров. К сожалению, пока нет убедительных экспериментальных данных, подтверждающих ту или иную гипотезу, однако отмеченная выше слабая зависимость работы образования зародышей от типа грани свидетельствует, по-видимому, о малой доле участия активных центров в процессе нуклеации.

Дальнейшая скорость линейного роста слоя будет определяться кинетикой электрохимической реакции (в случае прямого разряда ионов в местах роста):

$$i = i_0 dL' \left[\exp\left(\frac{\alpha z e \eta}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z e \eta}{kT}\right)\right] \qquad (40)$$

где d и L' — высота и длина ступени.

Если же скорость присоединения атомов к ступени лимитируется поверхностной диффузией, то значение тока будет определяться из уравнения

$$i = i_0 2L'\lambda_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z e \eta}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z e \eta}{kT}\right)\right] \operatorname{th}\left(\frac{x_0}{\lambda_0}\right) \qquad (41)$$

где $2x_0$ — расстояние между ступенями; λ_0 — глубина проникновения диффузии.

При малых перенапряжениях, когда $\eta \ll (kT)/(ze)$, уравнения (40) и (41) упрощаются и дают линейную зависимость между током и перенапряжением:

$$i = i_0 dL' ze\eta / kT \qquad (42)$$

и

$$i = i_0 2L'\lambda_0 \frac{ze}{kT} \operatorname{th}\left(\frac{x_0}{\lambda_0}\right) \eta \qquad (43)$$

Сравнение зависимости $I(\eta)$ с экспериментом показало, что в условиях концентрированных растворов серебра рост слоя происходит преимущественно путем прямого встраивания разрядившихся ионов в места роста. Процессы поверхностной диффузии играют второстепенную роль.

Использование бездислокационных граней позволило установить, что ток обмена между адатомами на грани и ионами в растворе был на несколько порядков ниже, чем на ступени. В первом случае $i_0=0{,}06$ и во втором ≈ 200 А/см^2.

При повышенных перенапряжениях, когда время ожидания значительно меньше времени распространения слоя по грани, происходит последовательное наслоение двумерных зародышей, которые продвигаются быстрее, чем первый слой, и образуют так называемые «пакеты роста». Более медленное продвижение первого слоя связано, прежде всего, с пассивностью грани и условиями массопереноса. Возникновение первых слоев сопровождается колебаниями перенапряжения катода (в гальваностатическом режиме).

Интересно заметить, что константа K_1 в уравнении (39) для случая полислойного роста на четыре порядка меньше, чем при монослойном зарождении. В связи с этим при повышенных перенапряжениях рост кристаллов происходит преимущественно путем распространения пакетов роста.

4.2.2. СЛОИСТО-СПИРАЛЬНЫЙ РОСТ

Для граней, на поверхности которых имеются винтовые дислокации, скорость отложения должна быть пропорциональной квадрату перенапряжения:

$$i = aS\frac{zeh}{8v}\eta^2 \qquad (44)$$

где a — кинетический коэффициент; S — поверхность грани; v — атомный объем; h — высота ступени.

Расстояние между витками в условиях электрокристаллизации d' равно

$$d' = 8v\varkappa/(zFh\eta) \qquad (45)$$

Эксперименты [2, 48] полностью подтвердили предсказываемые теорией зависимости. Таким образом, чем выше перенапряжение, тем меньше расстояния между витками спирали и тем более острой оказывается пирамида, образованная в результате слоисто-спирального роста.

Как при слоистом, так и при слоисто-спиральном росте повышение перенапряжения ведет к увеличению отношения h/l (где h — высота; l — длина волны неровностей), т. е. к увеличению шероховатости поверхности осадков.

4.2.3. КИНЕТИЧЕСКАЯ ШЕРОХОВАТОСТЬ ГРАНЕЙ

Из разд. 4.1.1.3—4.1.2.2 следует, что при высоких пересыщениях критический зародыш состоит из одного-двух атомов. Присоединение таких атомов-зародышей оказывается возможным по всей поверхности грани, которая становится шероховатой в атомном масштабе. Поверхность грани теряет кристаллографическую устойчивость. Такая шероховатость является кинетической, ее нет в условиях равновесия. Верхняя граница пересыщений для металлов, при которых теряется устойчивость роста грани, составляет примерно 10 кТ [1], однако в результате коллективного взаимодействия адатомов значение пересыщения может быть существенно ниже [49]. Таким образом, при перенапряжениях ≈ 300 мВ для одновалентных ионов металлов и ≈ 150 мВ для двухвалентных на катоде становится возможным рост атомно-шероховатых граней. Потеря устойчивости граней приводит к появлению соматоидных структур, или так называемых осадков неявно кристаллического типа [50], характеризующихся отсутствием четких гранных форм на поверхности электроосажденных слоев при сохранении правильной периодичности кристаллической решетки.

4.2.4. КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЕ ДАВЛЕНИЕ

Рост электролитического осадка представляет собой случай массовой кристаллизации. При этом взаимное влияние кристаллов обычно рассматривается с позиций конкуренции растущих кристаллов в условиях диффузионного контроля. Однако этим взаимное влияние кристаллов не исчерпывается. Растущие кристаллы оказывают давление на препятствие и в том числе друг на друга. Кристаллизационное давление в условиях кристаллизации впервые было измерено в [51]. В отличие от процесса кристаллизации из раствора, для которого значение кристаллизационного давления зависит от величины пересыщения и смачивания, в условиях электроосаждения появляется дополнительный фактор — рассеивающая способность.

При прочих равных условиях (вязкость раствора, концентрация, электропроводность) рас-

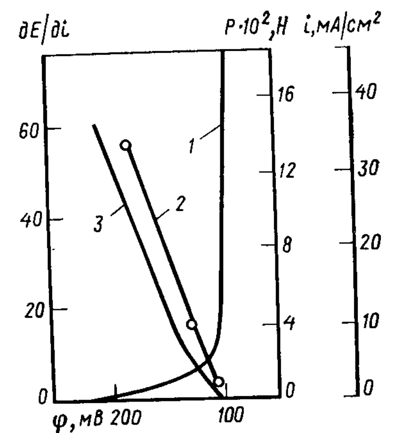


Рис. 4.16. Поляризационная кривая (*1*) и зависимости кристаллизационного давления P (*2*) и поляризуемости $\partial E/\partial i$ (*3*) плотности тока при осаждении меди из раствора 2 н. $CuSO_4$, 1 н. H_2SO_4 с добавкой выравнивателя А.

сеивающая способность определяется поляризуемостью, поэтому кристаллизационное давление уменьшается с ростом плотности тока. На рис. 4.16 представлены поляризационная кривая, характеризующая процесс выделения меди, и изменение поляризуемости катода $\partial E/\partial i$ с ростом плотности тока. Видно, что с ростом поляризуемости (снижение плотности тока) возрастает и кристаллизационное давление. Удельные значения кристаллизационных давлений в растворах с добавкой желатина достигали 12—16 МПа. Эти результаты показывают, что при изучении процессов роста гальванических осадков, и особенно их физико-механических свойств, например внутренних напряжений, нельзя пренебрегать взаимодействием растущих кристаллов.

* * *

Исследования в области электрокристаллизации в последние годы были направлены на изучение механизма процессов зарождения и роста кристаллов с использованием ряда модельных систем с высокими токами обмена (серебро, ртуть, свинец, кадмий и др.). Особенно плодотворными были исследования с применением бездислокационных граней серебра. Наибольшее число работ посвящено изучению механизма процессов образования субмонослоев и нуклеации в условиях высоких пересыщений. Интерес к этим процессам вполне понятен, так как именно эти стадии определяют формирование гальванических осадков, их структуру, морфологию, свойства. Полученный к настоящему времени материал показывает, что существовавший ранее разрыв между фундаментальными исследованиями электрокристаллизации металлов и техническим применением гальванических слоев в значительной степени преодолевается.

4.3. ЛИТЕРАТУРА

1. **Каишев Р.** Избрани трудове. София, Изд. на Българската Академия на науките, 1980. 540 с.
2. **Будевский Е., Бостанов В., Витанов Т.** — В кн.: Рост кристаллов. М., Наука, 1974, т. 10, с. 230—249.
3. **Volmer M.** Kinetik der Phasenbildung. Dresden — Leipzig, Steinkopfverlag, 1939. 217 S.
4. **Милчев А., Стоянов С., Каншев Р.** — Электрохимия, 1977, т. 13, с. 855—860.
5. **Zinsmeister G.** — Thin. Solid Films, 1971, v. 7, p. 51—62.
6. **Weeks J. D., Gilmer G. H.** — Adv. Chem. Phys., 1979, v. 40, p. 157—188.
7. **Федосеев Д. В., Чужко Р. К., Гривцов А. Г.** Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы. М., Наука, 1978. 99 с.
8. **Чернов А. А.** — В кн.: Современная кристаллография. М., Наука, 1980, с. 55—232.
9. **Markov I., Kaischev P.** — Kristall u. Technik, 1976, Bd. 11, S. 685—697.
10. **Tolman R. C.** — J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 333—337.
11. **Холломон Д. Н., Тарнбалл Д.** — В кн.: Успехи физики металлов. М., Металлургиздат, 1956, с. 304—367.
12. **Русанов А. И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., Химия, 1967. 384 с.
13. **Морохов Н. Д. и др.** — Усп. физ. наук, 1981, т. 133, с. 653—676.
14. **Петров Ю. И.** — Поверхность, 1982, т. 1, с. 1—11.
15. **Becker P., Döring W.** — Ann. Phys., 1935, Bd. 24, S. 719—752.
16. **Walton D.** — Philos. Mag., 1962, v. 7, p. 1671—1679.
17. **Stoyanov S.** — Thin. Solid Films, 1973, v. 18, p. 91—98.
18. **Haissinsky M.** — J. Chim. Phys., 1946, v. 43, p. 21—29.
19. **Ким Н. Н. и др.** — Электрохимия, 1984, т. 20, с 673—677.
20. **Horakyi G., Rizmayer E. M., Joo P.** — J. Electroanal. Chem., 1983, v. 154, p. 281—286.
21. **Stucki S.** — Ibid., 1977, v. 78, p. 31—44.
22. **Jüttner K. e. a.** — Electrochim. Acta, 1978, v. 23, p. 741—748.
23. **Kolb. D. M., Przasnyski M., Gerischer H.** — J. Electroanal. Chem., 1974, v. 54, p. 25—38.
24. **Staikov G. e. a.** — Electrochim. Acta, 1978, v. 23, p. 305—313.
25. **Задумкин С. Н.** — В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик, Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965, с. 12—29.
26. **Мартынов Г. А., Салем Р. Р.** — Электрохимия, 1983, т. 19, с. 1060—1070.
27. **Martynov G. A., Salem R. R.** Electrical Double Layer at a Metal — dilute Electrolyte Solution Interface. Springer-Verlag. 1983. 170 p.
28. **Schultze J. W., Koppitz F. D., Lohrengel M. M.** — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1974, Bd. 78, S. 693—697.
29. **Lorenz W. J. e. a.** — Faraday Symp. Chem. Soc., 1977, N 12, p. 14.
30. **Juttner K., Staikov G., Lorenz W. J.** — J. Electroanal. Chem., 1977, v. 80, p. 67.
31. **Bewick A., Thomas B.** — J. Electroanal. Chem., 1977, v. 85, p. 329.
32. **Pangarov N.** — Electrochim. Acta, 1983, v. 28, p. 763—775.
33. **Conway B. B., Marshall S.** — Ibid., 1983, v. 28, p. 1003—1010.
34. **Swathirajan S., Bruckenstein S.** — Ibid., p. 865—877.
35. **Джексон К., Ульман Д., Хант Дж.** — В кн.: Проблемы роста кристаллов. М., Мир, 1968, с. 27—86.
36. **Milchev A.** — Electrochim. Acta, 1983, v. 28, p. 941—946.
37. **Milchev A., Vassileva M.** — J. Electroanal. Chem., 1980, v. 107, p. 337.
38. **Milchev A.** — In: 28-th Meeting ISE. Electrocrystallisation. Varna, АН НРБ, 1977, p. 122—124.
39. **Данилов А. И., Полукаров Ю. М.** — Электрохимия, 1981, т. 17, с. 1883—1889.
40. **Каншев Р., Шелудко А., Близнаков Г.** — Изв. Болг. АН, Сер. физ., 1950, т. 1, с. 137—144.
41. **Шелудко А., Близнаков Г.** — Там же, 1951, т. 2, с. 227—234.
42. **Bort H. e. a.** — Electrochim. Acta, 1983, v. 28, p. 985—991.
43. **Markov I., Stoycheva E.** — Thin Solid Films, 1976, v. 35, p. 21—35.
44. **Milchev A.** — Electrochim. Acta, 1983, v. 28, p. 947—953.
45. **Markov I., Boynov A., Toschev S.** — Ibid., p. 377—384.
46. **Полукаров Ю. М., Данилов А. И.** — Электрохимия, 1984, т. 20, с. 374—376.
47. **Данилов А. И., Полукаров Ю. М.** — Там же, 1983, т. 19, с. 1427—1430.
48. **Бостанов В., Русинова Р., Будевский Е.** — В кн.: Рост кристаллов. Ереван, Изд-во Ереванского ун-та, 1975, с. 131—137.
49. **Мутафчиев Б.** — В кн.: Выращивание монокристаллов/Под ред. Н. Н. Сироты. М., Металлургия, 1970, с. 7—30.
50. **Gorbunova K. M.** — Electrochim. Acta, 1959, v. 1, p. 217—230.
51. **Полукаров Ю. М., Гринина В. В.** — Электрохимия, 1973, т. 9, с. 690—695.

METAL ELECTROCRYSTALLIZATION

Yu. M. Polukarov

Summary

General problems of thermodynamics and kinetics of nucleation and crystal growth, specific peculiarities of these processes under conditions for metal electrocrystallization have been discussed. Special attention has been paid to the stages proceding the formation of a new phase, kinetics of the electrode reactions and adsorption of the surfactants.

УДК 541.48—143:541.183

5. ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

М. В. Смирнов, В. П. Степанов

Институт электрохимии Уральского научного центра АН СССР, Свердловск

Традиционные промышленные процессы с использованием воды и водных растворов чрезвычайно распространены в связи с доступностью воды и уникальными свойствами ее как растворителя, а также удобством работы — не требуется высоких температур. Однако при нынешних объемах промышленного производства чистая вода становится весьма дефицитной.

Это обстоятельство ставит перед наукой вопрос о создании новых технологий, с тем чтобы, где можно, отказаться от использования воды в технических целях и заменить ее другими жидкостями.

Такими заменителями могут быть органические соединения и их смеси, меняя состав которых, можно подбирать композиции с интересующими физико-химическими параметрами. При этом органические жидкости вряд ли в состоянии быть полноценным заменителем воды, поскольку имеют низкую температуру кипения, высокую летучесть, токсичность, а также взрыво- и пожароопасны.

Понятен поэтому интерес технологов и ученых к неорганическим жидкостям. Число неорганических соединений, являющихся жидкостями при низких температурах, к сожалению, невелико, а главное — это в основном соединения с высокой реакционной способностью ($TiCl_4$ и др.). Выбор значительно расширяется при использовании высоких температур. Тогда становится возможным применять ионные соединения, диссоциирующие при плавлении в большей или меньшей степени на ионы, между которыми действуют преимущественно кулоновские силы. К расплавам с та- ствуют преимущественно кулоновские силы. К расплавам с такими свойствами могут быть отнесены, в частности, металлургические шлаки, ионная структура и свойства которых довольно широко освещены в литературе, а также расплавы солей галогеноводородных и кислородсодержащих кислот и их смесей.

Ионные солевые расплавы обладают весьма полезными для промышленного применения физико-химическими свойствами.

Наиболее важным из них является практически полная смешиваемость, которая дает возможность, варьируя состав, во-первых, расширить температурный интервал существования в жидком состоянии и, во-вторых, получать смеси с заранее заданными свойствами, такими как давление паров, поверхностное натяжение, вязкость, электропроводность, плотность и др., что особенно важно при проектировании высокотемпературных агрегатов. Для кулоновских жидкостей характерна высокая химическая устойчивость. Это позволяет использовать их в качестве сред для проведения таких процессов, как вскрытие минералов, переработка нефти и т. д. Высокая электропроводность делает их незаменимыми в качестве электролитов при получении металлов и сплавов.

Ионные расплавы обладают также высокой радиационной стойкостью, обусловленной легкостью восстановления гетерополярной связи при ее разрушении, что делает их перспективными для ядерной энергетики. Их можно использовать как в виде топлива в активной зоне, так и в качестве теплоносителей. Расплавы используют и в гомогенном катализе, когда катализатором является составная их часть. При этом один из недостатков расплавов — высокая температура эксплуатации (возможна коррозия конструкционных материалов) — компенсируется обычно значительным ускорением химических реакций в таких условиях.

Большинство процессов с участием ионных расплавов начинается с образования фазовых границ, отделяющих компоненты расплава от газовой, твердой или другой жидкой фазы. От строения и свойств поверхности раздела, от поверхностной активности, т. е. от того, какие компоненты и в каком количестве адсорбируются на межфазной границе, зависят, в частности, доставка реагентов в зону реакции, отвод из нее полученных продуктов, направление и скорость перехода компонентов из одной фазы в другую. Именно здесь важно знать, каким образом на характеристики межфазных слоев влияют состав соприкасающихся фаз, температура, скачки потенциала и другие параметры системы. Эти вопросы не получили пока должного освещения в литературе. В предлагаемом обзоре предпринята попытка в какой-то мере восполнить этот пробел.

В работе на основании обширного экспериментального материала показано, каким образом влияет на поверхностное натяжение, являющееся энергетической характеристикой границы раздела, ионный состав расплавов и происходящие в них процессы комплексообразования. По изотермам поверхностного натяжения оценен состав полиионного поверхностного слоя галогенидных смесей. Установлено, что адсорбция компонентов в поверхностном слое расплавленных галогенидов щелочных металлов определяется соотношением ионных потенциалов входящих в их состав ионов. Такого соответствия, однако, не найдено в смесях галогенидов щелочных и поливалентных металлов, где определенную роль в межчастичном взаимодействии играют ковалентные силы.

С позиций модели автокомплексного строения с учетом ион-ионного и ион-дипольного взаимодействия частиц рассчитаны энтальпия образования, теплоемкость при постоянном давлении, энтропия, сжимаемость и плотность расплавленных галогенидов

щелочных металлов и их смесей в поверхностном слое. Оказалось, что плотность упаковки частиц на межфазной границе отличается от объемной, а концентрационные зависимости термодинамических свойств определяются параметрами ионов, а также процессами комплексообразования и адсорбции.

Подробно рассмотрено влияние природы ионного расплава на межфазное натяжение в нем жидкого металла. Показано, что на межфазной границе металла с солевой средой адсорбируются те же компоненты, что и на свободной границе раздела. Замена паровой фазы над расплавами на незаряженную металлическую мало влияет на адсорбцию катионов, но значительно сказывается на поверхностной активности анионов, причиной чего является разное взаимодействие ионных компонентов с металлом.

На примере границы раздела жидкого металла с расплавленными солями показано, что работа адгезии обусловлена взаимодействием анионов соли с металлом, на степень которого определенное влияние оказывает их химическая связь с катионами солевой фазы. Обсуждены зависимости работы адгезии от состава солевых смесей и газовой фазы, а также от скачка потенциала на фазовой границе и природы металла.

СОДЕРЖАНИЕ

5.1. ВВЕДЕНИЕ. ИОННЫЕ РАСПЛАВЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКЕ

Ионные расплавы представляют собой обширный класс жидкостей, обладающих рядом уникальных технологических свойств (большой температурный интервал существования в жидком состоянии, относительно небольшие значения давления паров, сжимаемости и вязкости, высокие электро- и теплопроводность). Именно поэтому они привлекают пристальное внимание исследователей как среды для осуществления многих металлургических, химических и электрохимических процессов при высоких температурах, протекание которых в водных растворах принципиально невозможно или экономически невыгодно из-за все

возрастающей стоимости пресной воды. О широких возможностях ионных расплавов свидетельствуют ставшие уже традиционными способы получения редких, легких и тугоплавких металлов электролизом расплавленных солей [1—3]. На применении ионных расплавов, к которым относятся шлаки [4], основана пирометаллургия черных и ряда цветных металлов. Большие успехи достигнуты при использовании расплавов в качестве сред для получения бестоковых покрытий [5], протекания химических реакций [6]; перспективно их применение в химических источниках тока [7], в качестве горючего ядерных реакторов [8] и в некоторых других отраслях современной техники.

В протекании большинства технологических процессов существенную роль играют межфазные явления. Известна, например, зависимость структуры твердого осадка от различных примесей [3], предельной плотности тока, при которой наступает анодный эффект [9], скорости пропитки ими пористых материалов, режима кипения солей в контакте с твердой стенкой от степени смачивания твердых поверхностей расплавами. Величиной адгезии фаз определяется степень удаления неметаллических включений из металлов [10], скорость оседания металла в шлаке. В связи с этим проблемам изучения поверхностных явлений в ионных расплавах уделяется большое внимание. Значительная часть экспериментальных данных о поведении границ раздела получена измерениями поверхностного и межфазного натяжений, поскольку для этих величин имеются строгие термодинамические соотношения, позволяющие находить ряд параметров поверхностного слоя [10, 11].

К настоящему времени в литературе достаточно подробно освещены межфазные явления применительно к пирометаллургическим процессам [4, 10]. В этих работах обобщены результаты исследований по измерению поверхностного натяжения шлаков и межфазного натяжения в них жидких металлов и сплавов. Показано, в частности, что, чем сильнее компонент шлака снижает когезию металла и повышает адгезию металла к шлаку, тем большей поверхностной активностью он обладает. Довольно часто истинная картина адсорбции в этих системах осложняется переходом компонентов из одной фазы в другую за счет большого сродства металла к кислороду шлака. Меньше внимания в литературе уделено обобщению сведений о другом большом классе ионных жидкостей — расплавленных солях, особенно о поведении границы их раздела с различными фазами. Имеется ряд разрозненных работ, в которых исследованы некоторые свойства поверхностного слоя расплавов, используемых в качестве наиболее распространенных электролитов. Недостаточно освещены проблемы изучения границы жидких металлов с расплавленными солями. В цикле работ Карпачева и Кузнецова [12, 13] рассматривается поведение металлов и сплавов в основном в одном и том же электролите.

Для электрохимии большой интерес представляет изучение влияния электролита на межфазные явления. Назрела необходимость в установлении общих закономерностей изменения поверхностного натяжения ионных расплавов с изменением состава солевой и газовой фаз, концентрирования их компонентов в поверхностном слое, граничащем с паровой или другой фазой, смачивания поверхностей ионными расплавами, а также в изучении природы растворения металлов и оксидов в солях. Исследования эти имеют теоретическое значение для развития теоретических представлений о жидком состоянии вещества. Наличие дальнодействующих ненаправленных сил и ненасыщенных связей в ионных солевых расплавах приводит к потере различия между внутри- и межмолекулярными связями, характерного для молекулярных жидкостей; в них невозможно существование молекул, а это является причиной специфики физико-химических свойств расплавов солей.

Наиболее типичными представителями ионных солевых расплавов являются галогениды щелочных металлов, их смеси и растворы в них галогенидов щелочноземельных и других многовалентных металлов. Особенность этих расплавов заключается в том, что их состав и свойства можно изменять в широких интервалах при сохранении однофазности. Поэтому их можно рассматривать в качестве модельных жидкостей, изучение которых дает возможность проследить влияние химического взаимодействия между компонентами на свойства границы раздела. Основным объектом рассмотрения является поверхностный слой индивидуальных солей и их смесей с общими ионами, контактирующий с паровой или жидкой металлической фазами. Здесь не затронуты проблемы, связанные с границей раздела расплавленных солей с твердыми поверхностями, не рассмотрены смеси солей без общего иона и многокомпонентные расплавы, а также дисперсные системы, требующие специального внимания. Принимались во внимание работы, содержащие оценку достоверности результатов, поскольку лишь в этом случае можно с достаточной определенностью обсуждать наблюдаемые эффекты.

5.2. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ИОННЫХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

Практически все экспериментальные данные по поверхностному натяжению расплавленных солей получены методами отрыва твердых тел от поверхности и максимального давления в газовом пузырьке, подробно описанными в [14]. При соблюдении определенных условий эти методы дают достаточно достоверные результаты. В частности, измерения поверхностного натяжения следует проводить в атмосфере благородных газов, поскольку показано [15, 16], что на поверхностное натяжение оказывает заметное влияние замена инертной газовой среды на хлор. Это, по-видимому, связано с тем, что переходящий в солевую фазу галоген изменяет ее ионный состав: могут, например, образовываться комплексы Cl_3^-, которые, накапливаясь в поверхностном слое расплавов, снижают поверхностное натяжение последних. Подобный же эффект обнаружен при изучении влияния кислорода и оксидов углерода на поверхностное натяжение хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов [15].

Накопленный к настоящему времени вполне надежный экспериментальный материал о поверхностном натяжении расплавленных индивидуальных солей позволяет установить ряд закономерностей в изменении поверхностного натяжения с изменением ионного состава расплавов. Установлено, в частности, что поверхностное натяжение зависит от размера ионов, ионного потенциала (отношение заряда иона z к его радиусу r) [17], среднего межионного расстояния [19].

Некоторые исследователи искали у ионных расплавов такое же проявление поверхностных свойств, которое присуще молекулярным жидкостям. Так, авторы работы [20] рассчитали постоянную Этвеша и парахор Сагдена для расплавленных галогенидов щелочных металлов и не получили результатов, которые можно было бы ожидать, если бы эти расплавы вели себя как молекулярные жидкости. Постоянная Этвеша оказалась зависимой от температуры и необычно малой для диссоциированных систем (0,3—1,9), а парахор Сагдена лишь с большим разбросом можно было представить в виде некоторой суммы инкрементов, присущих структурным единицам ионных расплавов. Это достаточно убедительно показывает, что поверхностные свойства жидкости с дальнодействующим кулоновским взаимодействием частиц существенно отличаются от аналогичных свойств молекулярных.

На практике чаще имеют дело с расплавами не индивидуальных солей, а их смесей. Они интересны и с теоретической точки зрения, так как изучение их позволяет проследить влияние отдельных ионов на свойства межфазной границы. К настоящему времени поверхностное натяжение измерено примерно для 180 бинарных смесей расплавленных солей [21]. Исследования проводили достаточно направленно, что позволяет сделать более или менее обоснованные выводы о температурной и концентрационной зависимости поверхностного натяжения расплавов, составе их поверхностных слоев и т. д.

Поверхностное натяжение σ ионных расплавов измеряют обычно в довольно широком интервале температур, доходящем до 300 °С и более. Во всем этом интервале практически для всех солей и их смесей найдено линейное уменьшение σ с повышением температуры. Это свидетельствует о том, что избыточные поверхностные энтальпия и энтропия остаются неизменными в пределах точности их определения в довольно широкой температурной области. Температурный коэффициент поверхностного натяжения бинарных расплавленных смесей, близких к идеальным (галогенидных и других солей щелочных металлов

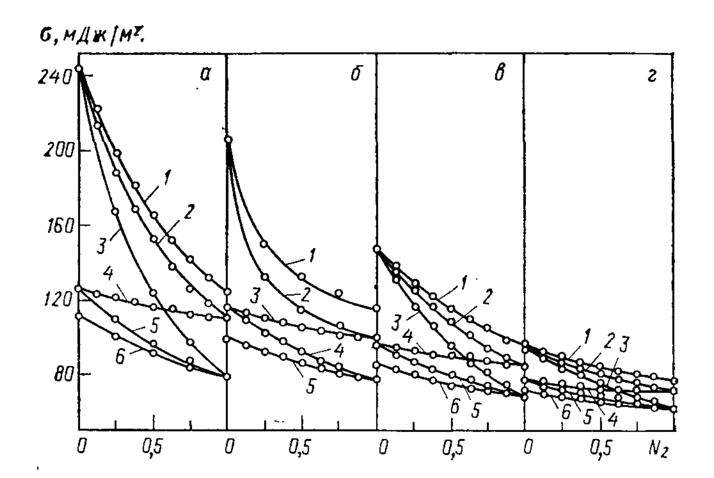


Рис. 5.1. **Зависимость поверхностного натяжения бинарных смесей галогенидов щелочных металлов с общими катионами при 1100 К от мольной доли второго компонента N_2:**

а — LiF+LiCl (*1*), LiF+LiBr (*2*), LiF+LiI (*3*), LiCl+LiBr (*4*), LiCl+LiI (*5*), LiBr+LiI (*6*) [30]; *б* — NaF+NaCl (*1*), NaF+NaBr (*2*) [21], NaCl+NaBr (*3*), NaCl+NaI (*4*), NaBr+NaI (*5*) [30]; *в* — KF+KCl (*1*), KF+KBr (*2*), KF+KI (*3*) [19], KCl+KBr (*4*), KCl+KI (*5*), KBr+KI (*6*) [55]; *г* — CsF+CsCl (*1*), CsF+CsBr (*2*), CsF+CsI (*3*), CsCl+CsBr (*4*), CsCl+CsI (*5*), CsBr+CsI (*6*) [31].

друг с другом и с галогенидами щелочноземельных металлов, не образующих комплексных группировок с большой долей ковалентности), изменяется монотонно с изменением состава в интервале значений, присущих индивидуальным компонентам. Для расплавов с сильным взаимодействием, приводящим к образованию достаточно прочных структур (смеси, содержащие галогениды тория, урана, свинца [21]), изменение температурного коэффициента может иметь более сложный вид. По-видимому, это является результатом различного вклада в него температурных коэффициентов энергии межчастичных связей и десорбции поверхностно-активных компонентов для каждого состава смеси [10].

Влияние ионного состава расплавов на их поверхностное натяжение детально показано на бинарных смесях галогенидов щелочных металлов как с общим катионом, так и с общим анионом, а также на их бинарных смесях с галогенидами поливалентных металлов.

На рис. 5.1 приведены концентрационные зависимости поверхностного натяжения расплавленных смесей галогенидов щелочных металлов с общими катионами, из которых видно, что σ плавно уменьшается с увеличением в расплавах концентрации галогенида с большим анионом, причем тем сильнее, чем значительнее размер замещающего и меньше размер замещаемого аниона. Наблюдаются отклонения значений поверхностного натяжения от аддитивных (так же, как и от идеальных, рассчитываемых по уравнению Жуховицкого — Гуггенгейма [10]) в сторону меньших значений. Эти отклонения возрастают по мере увеличения разности ионных потенциалов замещающих друг друга анионов и ионного потенциала общего катиона щелочного металла, что свидетельствует об определенном химическом взаимодействии компонентов этих довольно простых смесей, обусловленном различной поляризуемостью анионов разного размера в поле катионов.

Имеющиеся в литературе немногочисленные данные о расплавленных бинарных смесях солей щелочных металлов, в состав которых входят не простые галогенидные, а более сложные анионы (нитритные, нитратные, сульфатные) с ковалентной связью свидетельствуют о том, что эти соли проявляют в основном подобную же зависимость поверхностного натяжения от состава [22, 23]. Однако в работе [24] утверждается, что поверхностное натяжение нитрат-галогенидных расплавов с общим катионом изменяется с составом не монотонно, а экстремально, достигая максимальных значений у смесей, содержащих около 10% (мол.) галогенида. Авторы объясняют это ионными перегруппировками. На наш взгляд, это не вполне убедительно, ибо трудно представить себе, какие существенные перегруппировки ионов могут происходить в таких смесях. Скорее, в них одни анионы последовательно заменяются другими по мере изменения состава расплавов без значительного перераспределения энергии связи между частицами.

Какое влияние оказывают катионы щелочных металлов на поверхностное натяжение смесей с одним и тем же галогенидным анионом, можно видеть на рис. 5.2. Поверхностное натя-

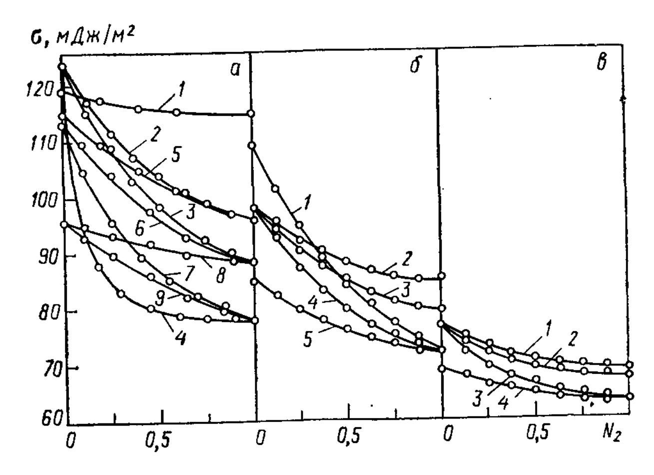


Рис. 5.2. **Изотермы поверхностного натяжения бинарных смесей галогенидов щелочных металлов с общими анионами при 1100 К:**

а — LiCl+NaCl (*1*) [21], LiCl+KCl (*2*), LiCl+RbCl (*3*) [27], LiCl+CsCl (*4*) [27], NaCl+KCl (*5*) [21], NaCl+RbCl (*6*), NaCl+CsCl (*7*), KCl+RbCl (*8*), KCl+CsCl (*9*) [55]; *б* — LiBr+CsBr (*1*), NaBr+KBr (*2*), NaBr+RbBr (*3*), NaBr+CsBr (*4*), KBr+CsBr (*5*) [27]; *в* — NaI+KI (*1*), NaI+RbI (*2*), NaI+CsI (*3*), KI+CsI (*4*) [27].

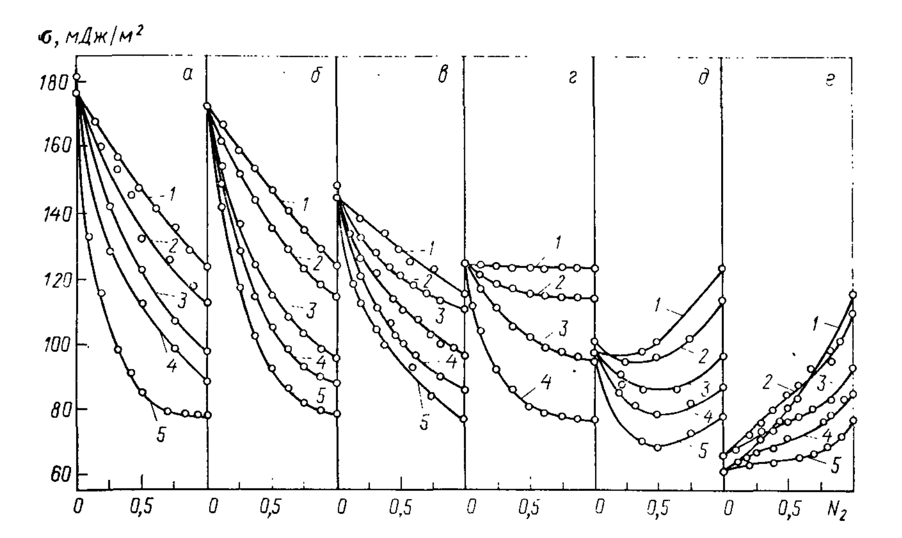


Рис. 5.3. Изотермы поверхностного натяжения бинарных смесей хлоридов щелочных и поливалентных металлов при 1100 K:

а — $BaCl_2+LiCl$ (*1*) [27], $BaCl_2+NaCl$ (*2*), $BaCl_2+KCl$ (*3*), $BaCl_2+RbCl$ (*4*) [21], $BaCl_2+CsCl$ (*5*) [27]; *б* — $SrCl_2+LiCl$ (*1*), $SrCl_2+NaCl$ (*2*), $SrCl_2+KCl$ (*3*), $SrCl_2+CsCl$ (*5*) [27], $SrCl_2+RbCl$ (*4*) [неопубликованные данные авторов обзора]; *в* — $CaCl_2+LiCl$ (*1*), $CaCl_2+NaCl$ (*2*), $CaCl_2+KCl$ (*3*), $CaCl_2+RbCl$ (*4*), $CaCl_2+CsCl$ (*5*) [21]; *г* — $LaCl_3+LiCl$ (*1*), $LaCl_3+NaCl$ (*2*), $LaCl_3+KCl$ (*3*), $LaCl_3+CsCl$ (*4*) [27]; *д* — $PbCl_2+LiCl$ (*1*), $PbCl_2+NaCl$ (*2*), $PbCl_2+KCl$ (*3*), $PbCl_2+RbCl$ (*4*), $PbCl_2+CsCl$ (*5*) [21]; *е* — $MgCl_2+LiCl$ (*1*), $MgCl_2+NaCl$ (*2*), $MgCl_2+KCl$ (*3*), $MgCl_2+RbCl$ (*4*), $MgCl_2+CsCl$ (*5*) [21].

жение монотонно уменьшается с увеличением концентрации в смесях галогенида с большим катионом, отклоняясь от аддитивных (как и от идеальных) значений в сторону меньших величин. Таким же образом меняется оно и для смесей карбонатов, метафосфатов, сульфатов [21] и нитратов [25] щелочных металлов. В связи с этим следует, по-видимому, считать ошибочными результаты Ниссена и Карлстена [26], которые сообщают об экстремальном изменении поверхностного натяжения смесей хлоридов лития и калия. Здесь, так же как и для смесей с общими катионами, отклонение изотерм зависит от параметров смешиваемых ионов: оно возрастает с разностью ионных потенциалов замещающих друг друга катионов и ионным потенциалом галогенидного аниона. В этом сказывается, очевидно, взаимодействие компонентов расплавов, в результате которого образуются комплексные группировки с тем большей прочностью связей, чем значительнее поляризующая способность катиона-комплексообразователя, энергия его связи с анионом и чем меньше она у другого катиона смеси.

Более сложно с составом изменяется поверхностное натяжение бинарных смесей галогенидов щелочных и поливалентных металлов (рис. 5.3). Как видно, в расплавах, содержащих хлориды бария, стронция, кальция и лантана, поверхностное натяжение плавно снижается при замене многозарядного катиона

щелочным. Такие же зависимости получены для смесей бромида бария с бромидами щелочных металлов, нитратных и метафосфатных расплавов [21]. В расплавах же, содержащих хлорид свинца, поверхностное натяжение меняется с изменением состава экстремально, достигая минимальных значений у эквимольных смесей, в то время как в смесях с хлоридом магния оно возрастает во всем интервале концентраций от хлорида магния до хлоридов щелочных металлов.

Такое концентрационное изменение поверхностного натяжения становится понятным, если принять во внимание особенность взаимодействия поливалентных катионов с анионами. Учитывая, что связь этих частиц характеризуется определенной долей ковалентности, следует, по-видимому, допустить существование в их расплавах комплексных катионов $MX_m^{(z-m)+}$ и анионов $MX_n^{(n-z)-}$, в которых координационные числа m и n и прочность связи M—X зависят от размеров и зарядов M^{z+} и X^-. По мере увеличения ассоциации ионов уменьшается вклад в общую связь ионного взаимодействия ассоциированных частиц друг с другом. Соотношением ионной составляющей энергии комплексов и энергии связи галогенидов щелочных металлов и определяется, по-видимому, ход изменения поверхностного натяжения с составом.

В хлориде бария, например, еще сохраняется в основном кулоновское взаимодействие частиц, поэтому при добавлении к нему хлоридов щелочных металлов всегда наблюдается снижение поверхностного натяжения. Усиление связи в комплексе $BaX_n^{(n-z)-}$, находящемся в окружении катионов щелочных металлов, при переходе от хлорида лития к хлориду цезия проявляется лишь в возрастании отклонений значений поверхностного натяжения от аддитивных. Такая картина наблюдается и у смесей, содержащих хлориды стронция, кальция и лантана, с той только разницей, что рост ковалентности связи частиц при переходе от хлорида бария к хлориду лантана приводит к ослаблению межкомплексных связей в расплавах, а следовательно, и к уменьшению их «выжимающего» действия по отношению к хлоридам щелочных металлов. Интересный эффект имеет место в смесях хлоридов лантана и лития [27]: при температуре около 1066 K наблюдается явление так называемой концентрационной буферности, когда поверхностное натяжение практически не зависит от концентрации. Здесь, вероятно, нет преимущественного накопления какого-либо структурного компонента в поверхностном слое. При смешивании хлорида лантана с хлоридом металла с большей, чем у хлорида лития, энергией связи частиц в поверхностном слое концентрируются уже комплексы на основе ионов лантана, что наблюдается у смесей $BaCl_2+LaCl_3$ [28].

В смесях хлоридов щелочных металлов с дихлоридом свинца, связь частиц в котором существенно ковалентна, образуются анионные комплексы, ведущие себя как основные струк-

турные единицы. Ковалентность в них при замене комплексных катионов $PbX_m^{(z-m)+}$ на катионы щелочных металлов возрастает настолько, что становится возможным концентрирование в поверхностном слое комплексных анионов свинца.

В расплаве индивидуального дихлорида магния ковалентность связи, очевидно, так велика, что внутрикомплексное взаимодействие уже значительно превышает межкомплексное, т. е. этот расплав приближается к молекулярным жидкостям. Поэтому в расплавленных смесях с хлоридом магния создается ситуация, когда дихлорид магния сам концентрируется в поверхностном слое в виде комплексных анионных группировок, что и является причиной снижения поверхностного натяжения при увеличении в них концентрации хлорида магния.

Таким образом, изменение поверхностного натяжения смесей с изменением состава определяется долей ковалентной составляющей связи частиц внутри комплексов и тем, насколько мала энергия связи комплексов со средой.

5.3. СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ БИНАРНЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ

Состав поверхностного слоя любого раствора, удовлетворяя требованию минимального в данных условиях значения свободной энергии, зачастую может существенно отличаться от состава в объеме. Его можно оценить из концентрационных зависимостей поверхностного натяжения любым из известных в литературе методов [10, 11]. Мы использовали уравнения [10, 11], позволяющие находить абсолютное содержание каждого из компонентов смесей в поверхностном слое.

Мольную долю второго компонента $N_2^{(\omega)}$ в поверхностном слое можно оценить по уравнению [11]

$$N_2^{(\omega)} = \frac{N_2 q - \omega_1 (\partial\sigma/\partial N_2)}{q + (\omega_2 - \omega_1)(\partial\sigma/\partial N_2)} \qquad (1)$$

где N_2 — мольная доля второго компонента в объеме фазы; q — вторая производная молярного изобарно-изотермического потенциала; ω_i — площадь, занимаемая молем i-го компонента в поверхностном слое.

Значения q находят из термодинамических данных для смесей, а производную $\partial\sigma/\partial N_2$ — из изотерм поверхностного натяжения. Площадь ω_i определяется равенством

$$\omega_i = V_i^{(\omega)}/L \qquad (2)$$

где $V_i^{(\omega)}$ — мольный объем соли в поверхностном слое; L — его толщина.

Эти параметры в настоящее время нельзя определить экспериментально, поэтому для расчетов необходимо сделать ряд допущений. Минимальная толщина поверхностного слоя должна соответствовать расстоянию между частицами в объеме жидкости. В работе [19] поверхностная активность компонентов бинарных расплавленных смесей галогенидов щелочных металлов была рассчитана именно из этого простейшего представления. Наблюдаемая на опыте зависимость значений работы адгезии фаз от состава солевых расплавов (рис. 13, *а*) позволяет, однако, сделать предположение, что возмущающее действие фазовой границы не ограничивается монослоем, а распространяется на несколько таких слоев, затухая по некоторому закону при переходе от поверхности к глубинным монослоям. Об этом же свидетельствуют концентрационные зависимости потенциалов нулевых зарядов [18], если считать, что работа выхода электронов из металла в ионный расплав определяется в основном составом ближайшего к металлу слоя соли.

Учитывая дальнодействующий характер межчастичного взаимодействия в ионных расплавах, можно принять, что толщина поверхностного слоя галогенидов щелочных металлов равна удвоенному расстоянию в слое между одноименно заряженными ионами $l^{(\omega)}$, которое зависит от температуры и природы расплава [49]:

$$l^{(\omega)} = \text{const}\left(V^{(\omega)}\right)^{1/3} N_A^{-1/3} \qquad (3)$$

где N_A — число Авогадро.

Здесь следует напомнить, что в молекулярных жидкостях основное изменение плотности упаковки частиц происходит на протяжении 2-3 монослоев [11].

Расстояние между ближайшими одноименно заряженными ионами в поверхностном слое расплавов индивидуальных галогенидов щелочных металлов можно определить, решив уравнение (22) (см. разд. 5.4). Значения избыточной поверхностной энтальпии находят из опытных зависимостей поверхностного натяжения от температуры [19], а энтальпии образования расплавов из свободных (газообразных) ионов — теоретически по модели автокомплексного строения [29]. На основании полученных по уравнению (1) значений $N_1^{(\omega)}$ и $N_2^{(\omega)}$ можно оценить значения $l^{(\omega)}$ для смесей расплавленных солей. Зная их, легко найти по уравнению (2) значения площади ω для смесей любого состава, что позволяет уточнить [11] состав поверхностного слоя по соотношению

$$\omega (\partial\sigma/\partial N_2) = \left(N_2 - N_2^{(\omega)}\right) q \qquad (4)$$

методом последовательных приближений.

При переходе от расплавов галогенидов щелочных металлов к их смесям с галогенидами поливалентных металлов можно положить, что толщина поверхностного слоя индивидуальных галогенидов поливалентных металлов равна утроенному катион-анионному расстоянию.

У всех бинарных смесей зависимость избыточной концентрации поверхностно-активного компонента $\Delta N_2^{(\omega)} = N_2^{(\omega)} - N_2$ от состава смесей носит экстремальный характер [27, 30, 31].

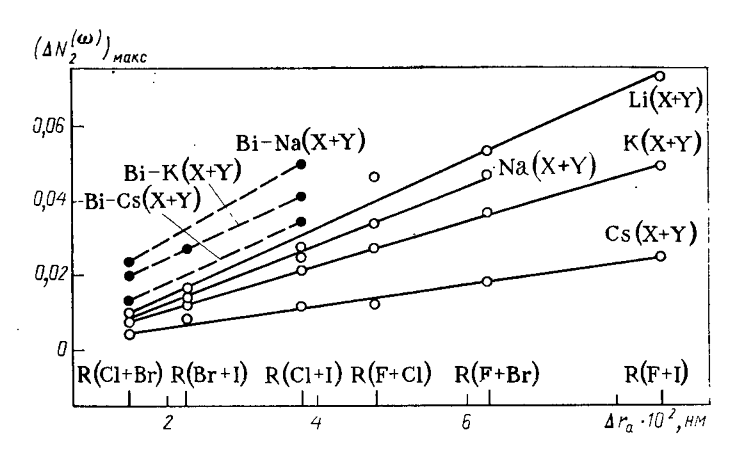


Рис. 5.4. Зависимость максимальной избыточной концентрации поверхностно-активного компонента в смесях галогенидов щелочных металлов с общими катионами от разности между размерами анионов при 1100 К на границе их с паром (сплошные линии) и незаряженном металлом (пунктир).

По составу поверхностный слой и объем расплавов наиболее сильно различаются у смесей, содержащих 15—45% (мол.) компонента, который концентрируется на межфазной границе. Максимум кривой адсорбции компонента смещается в сторону его меньших объемных концентраций по мере возрастания концентрации в поверхностном слое.

Адсорбция компонентов, которую в случае бинарных смесей с общими ионами можно трактовать как преимущественное накопление одного из ионов на фоне общего катиона или аниона, существенным образом зависит от химического состава ионного расплава, что иллюстрирует рис. 5.4 и 5.5. Здесь величины $(\Delta N_2^{(\omega)})_{макс}$, отвечающие максимумам кривых адсорбции, отложены относительно разности между радиусами замещающих друг друга ионов. Как видно, адсорбция анионов в смесях с общими катионами увеличивается по мере роста различия в размерах анионов. Она максимальна во фторид-иодидных расплавах и минимальна в хлорид-бромидных. В смесях с общими анионами адсорбция тем больше, чем значительнее различаются размерами катионы. Более всего концентрируются в поверхностном слое этих расплавов ионы цезия по отношению к катионам лития, менее всего — ионы рубидия по отношению к ионам калия. Подобная зависимость найдена и для смесей карбонатов щелочных металлов [32]. Отмеченные закономерности находятся в полном согласии с теорией обобщенных моментов Семенченко [14].

Поверхностная активность ионных компонентов определяется, однако, не только природой замещающих друг друга ионов, но и энергией их связи с ионами противоположного знака. Так, концентрация в поверхностном слое бромид-аниона по отношению ко фторид-аниону наиболее сильно отличается от объемной в расплавленных смесях галогенидов лития и постепенно уменьшается при переходе к галогенидам натрия, калия, рубидия и цезия. Это характерно и для любой другой пары анионов смесей с общими катионами (см. рис. 5.4).

Подобная же зависимость наблюдается и для катионов при неизменном галогенидном анионе (см. рис. 5.5): поверхностная активность, например, катиона цезия по отношению к катиону натрия максимальна в хлоридных смесях и уменьшается в ряду: хлориды > бромиды > иодиды.

Эти закономерности в изменении поверхностной активности компонентов расплавов от их ионного состава нарушаются при переходе к смесям галогенидов щелочных и поливалентных металлов (рис. 5.6). По отношению к ионам бария, стронция, кальция и лантана катионы щелочных металлов, как и следовало ожидать, накапливаются в поверхностном слое в избыточных количествах по сравнению с содержанием в объеме. Поверхностная активность их возрастает при переходе от катиона лития к иону цезия, причем в хлоридных смесях она больше, чем в бромидных. В то же время адсорбция, например, ионов калия уменьшается при переходе от смесей хлорида калия с хлоридом бария к его смесям с хлоридом лантана (в расплавах с хлоридом магния она даже отрицательна), несмотря на то, что ионный потенциал La^{3+} значительно больше, чем у катиона Ba^{2+}.

Подобный эффект можно объяснить образованием в этих расплавах комплексных группировок, в которых ковалентная составляющая межчастичного взаимодействия возрастает в ряду: Ba—Cl < SrCl < Ca—Cl < La—Cl. В пользу такого предположения говорят, например, результаты работы [33], свидетельствующие об уменьшении в этом ряду степени диссоциации указанных хлоридов на простые ионы, и расчеты доли ионной со-

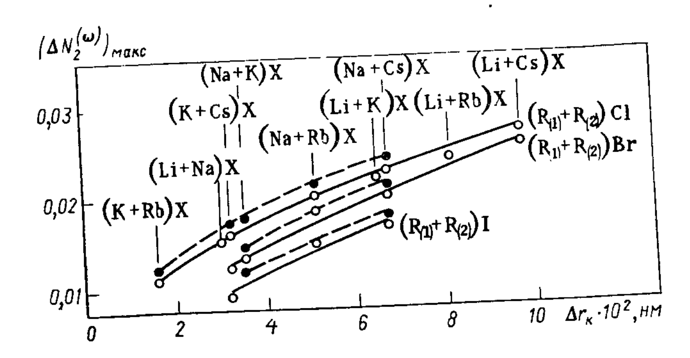


Рис. 5.5. Зависимость максимальной избыточной концентрации поверхностно-активного компонента в смесях галогенидов щелочных металлов с общими анионами от разности между размерами катионов при 1100 К на границе их с паром (сплошные линии) и незаряженным металлом (пунктир).

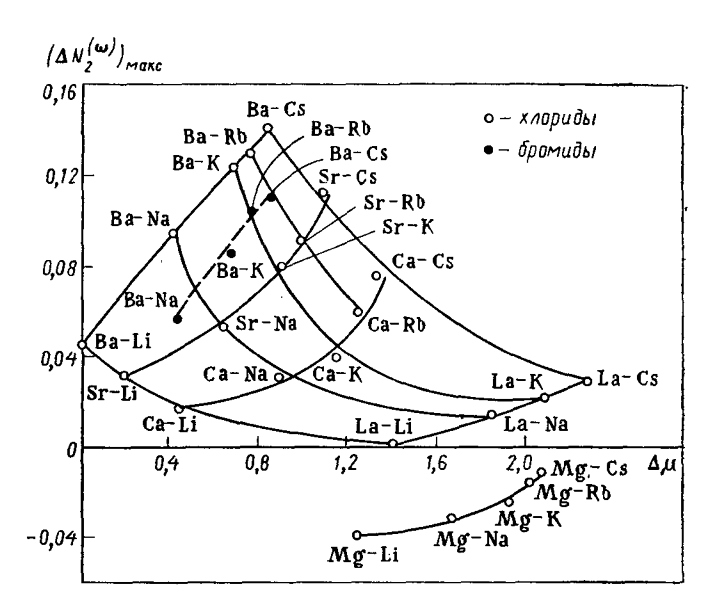


Рис. 5.6. Зависимость максимальной адсорбции галогенидов щелочных металлов в поверхностном слое их бинарных смесей с галогенидами поливалентных металлов от разности между ионными потенциалами катионов при 1100 K.

ставляющей в энергии связи их частиц [27]. Исследования по давлению паров в этих смесях показывают, что образование нейтральных группировок маловероятно. В противном случае должна была бы наблюдаться высокая летучесть компонентов. Таким образом, из-за увеличивающегося комплексообразования в смесях, содержащих поливалентные катионы, при переходе от хлорида бария к хлориду лантана соотношение в поверхностном слое ионов щелочного металла и поливалентных катионов, находящихся в составе комплексных группировок, должно все меньше отличаться от такового в объеме. В смесях, содержащих дихлорид магния, в поверхностном слое адсорбируются уже не катионы щелочных металлов, а, скорее всего, комплексные группировки на основе иона магния. При этом адсорбция комплексов наименьшая в смесях хлорида магния с хлоридом цезия и увеличивается при переходе к его смесям с хлоридами рубидия, калия, натрия и лития.

5.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ИОННЫХ СОЛЕЙ

Анализ применимости различных модельных представлений [10] к расчету термодинамических свойств поверхности показывает [27], что теории идеальных, регулярных и реальных растворов не в состоянии строго описать поведение поверхност-

ного слоя ионных расплавов. Причина этого, по-видимому, кроется в недостаточно полном учете специфики межчастичного взаимодействия. Не совсем оправданными являются, например, допущения об одинаковой плотности расплавов в объеме и в поверхностном слое, об одинаковом перераспределении энергии связей частиц при смешении солей в поверхностном слое и в объеме, о мономолекулярной толщине границы раздела фаз и т. д.

Некоторые из особенностей поверхностного слоя ионных расплавов можно учесть, если представить его как полимолекулярное (точнее, полиионное) образование, плотность которого отличается от объемной и изменяется по толщине [27]. Энергию связи моля частиц $\Delta U^{(\omega)}$ такого полимолекулярного слоя можно записать в виде

$$\Delta U^{(\omega)} = \left(1 - n^{(\omega)} + \varkappa n^{(\omega)}\right) \Delta U_{п}^{(\omega)} \tag{5}$$

Здесь $n^{(\omega)}$ — часть моля расплава, образующая наружный моноионный слой; $\varkappa$ — отношение энергии связи частиц моля расплава в наружном мономолекулярном слое $\Delta U_{м}^{(\omega)}$ к энергии связи такого же количества соли в переходных между монослоем и объемом расплава слоях $\Delta U_{п}^{(\omega)}$:

$$\varkappa = \Delta U_{м}^{(\omega)} / \Delta U_{п}^{(\omega)} \tag{6}$$

Величину $\Delta U^{(\omega)}$ легко определить, если известно распределение вещества по толщине слоя и взаимное расположение частиц в нем. К сожалению, до настоящего времени нет никаких сведений о структуре поверхностного слоя даже простейших солевых расплавов. Однако из общих соображений можно с известным приближением считать, что структура, присущая объему расплава, в какой-то мере сохраняется в его поверхностных слоях. Поэтому представления о межионном взаимодействии в расплавленных галогенидах щелочных металлов [28, 29] могут быть отнесены и к их поверхностным слоям.

Согласно этим представлениям поверхностный слой расплавленных галогенидов щелочных металлов состоит из автокомплексов RX_4^{3-} и катионов R^+ вторых координационных сфер (во фторидах калия, рубидия и цезия более вероятны автокомплексы FR_4^{3+} и анионы F^- во второй сфере). Ближайшее катион-анионное расстояние в автокомплексах, a, принято равным сумме кристаллохимических радиусов катиона и аниона:

$$a = r_{R^+} + r_{X^-} \tag{7}$$

Энергию связи частиц переходных слоев такого расплава, где реализуются все возможные для данных условий связи, можно представить в виде суммы средней энергии системы симметрично расположенных ионов, $\Delta U_{п1}^{(\omega)}$, и избыточной энергии $\Delta U_{п2}^{(\omega)}$ образования автокомплексов:

$$\Delta U_{п}^{(\omega)} = \Delta U_{п1}^{(\omega)} + \Delta U_{п2}^{(\omega)} \tag{8}$$

Величину $\Delta U_{п1}^{(\omega)}$ легко рассчитать из параметра $l^{(\omega)}$ гипотетической кубической решетки типа NaCl как энергию взаимодействия трехзарядного автокомплекса с тремя катионами второй координационной сферы:

$$\Delta U_{п1}^{(\omega)} = -2{,}872A\delta/l^{(\omega)} \qquad (9)$$

где A — нормировочный множитель; δ — коэффициент, учитывающий, что один из катионов второй координационной сферы может занимать разное положение относительно автокомплекса.

Избыточная энергия четырехкоординированного комплекса связана с параметром $l^{(\omega)}$ и поляризуемостью α наибольшего иона в первой координационной сфере соотношением

$$\Delta U_{п2}^{(\omega)} = -A\left[\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{l^{(\omega)} - a}\right) + \frac{\alpha}{2}\left(\frac{1}{a^4} - \frac{1}{(l^{(\omega)} - a)^4}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{l^{(\omega)}}\right) - \left(\frac{1}{a\sqrt{2}} - \frac{2}{\sqrt{2}\,l^{(\omega)}}\right)\right] \qquad (10)$$

которое учитывает ион-ионное и ион-дипольное притяжение катионов и анионов и ион-ионное отталкивание аддендов в автокомплексе.

Подставляя (8)—(10) в (5), имеем:

$$\Delta U^{(\omega)} = -(1 - n^{(\omega)} + \varkappa n^{(\omega)})\,A\left[\frac{4{,}9125}{l^{(\omega)}} + \frac{0{,}04289}{a} + \frac{\alpha}{2a^4} - \frac{\alpha}{2(l^{(\omega)} - a)^4} - \frac{1}{l^{(\omega)} - a}\right] \qquad (11)$$

Избыточную энергию смешанных комплексов в поверхностном слое бинарных расплавленных смесей с общими катионами при замене одного аниона X^- на другой Y^-

$$RX_3Y^{3-} \longrightarrow RX_2Y_2^{3-} \longrightarrow RXY_3^{3-} \qquad (12)$$

можно оценить по следующим уравнениям:

$$\Delta U_п^{(\omega)}(RX_3Y^{3-}) = -\frac{A}{4}\left[\frac{1{,}0858}{a_1} + \frac{1}{a_2} + \frac{7{,}6569}{l^{(\omega)}} - \frac{3}{l^{(\omega)} - a_1} - \frac{1}{l^{(\omega)} - a_2} - \frac{2}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2}} - \frac{1}{a_1 + a_2} + \frac{3\alpha_1}{2a_1^4} + \frac{\alpha_2}{2a_2^4} - \frac{3\alpha_1}{2(l^{(\omega)} - a_1)^4} - \frac{\alpha_2}{2(l^{(\omega)} - a_2)^4}\right] \qquad (13)$$

$$\Delta U_п^{(\omega)}(RX_2Y_2^{3-}) = -\frac{A}{4}\left[\frac{1{,}5}{a_1} + \frac{1{,}5}{a_2} + \frac{7{,}6569}{l^{(\omega)}} - \frac{2}{l^{(\omega)} - a_1} - \frac{2}{l^{(\omega)} - a_2} - \frac{4}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2}} + \frac{\alpha_1}{a_1^4} + \frac{\alpha_2}{a_2^4} - \frac{\alpha_1}{(l^{(\omega)} - a_1)^4} - \frac{\alpha_2}{(l^{(\omega)} - a_2)^4}\right] \qquad (14)$$

$$\Delta U_п^{(\omega)}(RXY_3^{3-}) = -\frac{A}{4}\left[\frac{1{,}0858}{a_2} + \frac{1}{a_1} + \frac{7{,}6569}{l^{(\omega)}} - \frac{3}{l^{(\omega)} - a_2} - \frac{1}{l^{(\omega)} - a_1} - \frac{2}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2}} - \frac{1}{a_1 + a_2} + \frac{3\alpha_2}{2a_2^4} + \frac{\alpha_1}{2a_1^4} - \frac{3\alpha_2}{2(l^{(\omega)} - a_2)^4} - \frac{\alpha_1}{2(l^{(\omega)} - a_1)^4}\right] \qquad (15)$$

где a_1 и a_2 — сумма кристаллохимических радиусов ионов в расплавах RX и RY; α_1 и α_2 — поляризуемости анионов X^- и Y^-.

Энергию связи частиц в поверхностном слое бинарных расплавленных смесей с общими анионами, а также с общими катионами, содержащих фториды калия, рубидия и цезия, легко рассчитать по формуле

$$\Delta U^{(\omega)} = N_1^{(\omega)}\Delta U_1^{(\omega)} + N_2^{(\omega)}\Delta U_2^{(\omega)} + N_1^{(\omega)}N_2^{(\omega)}\left(\Delta U_1^{(\omega)} - \Delta U_2^{(\omega)}\right) \qquad (16)$$

где $\Delta U_1^{(\omega)}$ и $\Delta U_2^{(\omega)}$ — энергии связи частиц индивидуальных компонентов смеси, рассчитываемые по уравнению (11) при значениях $l^{(\omega)}$, соответствующих поверхностному слою бинарной смеси данного состава.

Третье слагаемое уравнения (16) отражает изменение энергии в результате вытеснения из комплексов катионов с меньшим ионным потенциалом, $R_{(2)}^+$, катионами с большим ионным потенциалом, $R_{(1)}^+$, в смесях с общими анионами:

$$R^+_{(1)} + R_{(2)}X_4^{3-} \rightleftharpoons R_{(1)}X_4^{3-} + R^+_{(2)} \qquad (17)$$

или образования комплексов на основе фторид-аниона в смесях с общими катионами, содержащих фториды калия, рубидия и цезия:

$$3R^+ + RX_4^{3-} + F^- \rightleftharpoons FR_4^{3+} + 4X^- \qquad (18)$$

Вычисленные таким образом $\Delta U^{(\omega)}$ представляют собой тепловой эффект реакции образования моля поверхностного слоя из свободных (газообразных) ионов

$$R_г^+ + X_г^- = RX \qquad (19)$$

А именно

$$\Delta U^{(\omega)} = \Delta H^{(\omega)} - \Delta H_{R^+(г)} - \Delta H_{X^-(г)} \qquad (20)$$

Для бинарной смеси имеем:

$$\Delta U^{(\omega)} = \Delta H^{(\omega)} - \sum N_i^{(\omega)}\,\Delta H_{R^+_i(г)} - \sum N_i^{(\omega)}\,\Delta H_{X^-_i(г)} \qquad (21)$$

где $\Delta H^{(\omega)}$ — энтальпия образования расплава в поверхностном слое; $\Delta H_{R^+(г)}$ и $\Delta H_{X^-(г)}$ — энтальпии газообразных катионов щелочных металлов и галогенидных анионов.

В литературе имеются вполне надежные данные по энтальпиям газообразных ионов [34], что позволяет достаточно корректно оценить энтальпию образования галогенидов щелочных

металлов в их поверхностном слое. Зная ее, можно рассчитать избыточную поверхностную энтальпию σ_0:

$$\sigma_0 = (\Delta H^{(\omega)} - \Delta H)/\omega \qquad (22)$$

Сделать это, однако, сейчас не представляется возможным из-за отсутствия данных об изменении плотности ионных расплавов в их поверхностном слое. Тем не менее такие расчеты могут оказаться полезными при оценке термодинамических свойств межфазной границы, которые пока не могут быть определены другим способом.

Решением уравнения (22) найдены энтальпии образования солей в поверхностном слое [30]. Значения σ_0 взяты из [19], а значения энтальпии образования солей в объеме фазы вычислены по модели автокомплексного строения [28] из экспериментальных данных о плотности расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей [19]. Результаты расчетов для индивидуальных галогенидов при 1100 К сведены в табл. 5.1, где они сопоставлены со значениями ΔH для объема фазы.

Энтальпия образования солей в поверхностном слое всегда более положительна, чем в объеме фазы, и уменьшается по абсолютному значению с увеличением размера аниона. Это является результатом того, что часть связей между частицами, ха-

Таблица 5.1. Термодинамические свойства поверхностного слоя и объема расплавленных галогенидов щелочных металлов при 1100 К

Расплав	кДж/моль		Дж/(моль·К)		Дж/(моль·К)		м²/Н	
	$-\Delta H^{(\omega)}$	$-\Delta H$	$C_p^{(\omega)}$	C_p	$S^{(\omega)}$	S	$\beta^{(\omega)}\cdot 10^{11}$	$\beta\cdot 10^{11}$
LiF*	541,10	546,38	77,8	76,2	127,7	123,0	9,1	8,6
NaF**	476,42	482,99	87,8	84,4	161,3	156,1	16,2	14,6
KF***	477,46	483,66	79,1	77,2	173,3	167,8	24,1	21,2
RbF	454,94	466,03	79,7	75,5	180,7	170,6	32,0	27,6
CsF	444,76	462,47	76,4	69,6	193,7	177,6	41,6	34,8
LiCl	337,54	343,11	78,3	76,8	142,6	137,5	26,4	24,0
NaCl	327,07	333,56	77,2	75,6	178,2	172,3	34,6	30,4
KCl	343,07	350,14	74,4	72,4	187,1	180,7	48,6	41,2
RbCl	335,66	342,82	73,9	71,9	194,9	188,4	56,4	46,7
CsCl	337,46	344,70	73,2	71,2	204,1	197,5	68,0	56,5
LiBr	278,38	283,99	70,6	69,3	157,7	152,6	35,5	32,1
NaBr	277,08	283,14	74,3	72,6	184,0	178,5	43,9	38,4
KBr	299,77	306,39	72,5	70,3	203,4	197,4	59,4	50,1
RbBr	294,50	301,28	73,2	70,3	213,1	206,9	68,5	57,0
CsBr	298,69	305,68	72,0	70,3	223,8	217,4	81,4	67,1
LiI	200,42	206,07	71,6	70,8	190,0	184,8	50,2	44,3
NaI	207,25	213,15	70,2	68,5	198,5	193,1	62,3	53,8
KI	239,11	245,47	68,9	67,2	208,6	202,9	79,7	66,5
RbI	236,93	243,71	67,1	65,2	221,6	215,5	91,5	67,8
CsI	244,43	251,54	67,4	65,4	233,1	226,6	106,2	84,5

* При 1118 К. ** При 1268 К. *** При 1130 К.

рактерных для объема расплава, не реализуется в поверхностном слое. Возможно также, что плотность упаковки частиц в поверхностном слое меньше, чем в объеме. Относительное изменение энтальпии при переходе из объема в поверхностный слой расплавов возрастает с размером входящего в их состав катиона или аниона по мере уменьшения энергии связи частиц [29].

Энтальпия образования поверхностного слоя бинарных смесей также больше, чем в объеме [30]. Для смесей с общими анионами она отклоняется от аддитивной величины в сторону меньших значений, причем отклонения достигают максимума у расплавов эквимольного состава. Теплоты смешения галогенидов с общими анионами в поверхностном слое отрицательны [30] и увеличиваются по мере роста разности между радиусами замещающих друг друга катионов. Характерно, что они больше, чем теплоты смешения солей в объеме фазы [28]. Причиной этого может быть меньшее контрполяризующее действие катионов вторых координационных сфер в поверхностном слое из-за менее плотной упаковки частиц в нем. Расчет качественно подтверждает выводы Блюма [22], который установил, что в смесях, где происходит комплексообразование, подобное наблюдается для избыточной удельной поверхностной энтальпии. К такому же выводу приводит и анализ концентрационных зависимостей избыточной энтальпии поверхности сферы мольного объема бинарных смесей [28]. Они также отклоняются от аддитивных величин в сторону меньших значений, причем тем больше, чем значительнее различаются ионные потенциалы замещающих друг друга катионов.

У большинства расплавленных смесей галогенидов щелочных металлов с общими катионами энтальпия поверхностного слоя мало отклоняется от аддитивной величины. Небольшой эндотермический эффект смешения (около 4 кДж/моль) обусловлен, по-видимому, незначительным перераспределением энергии связи частиц при замене одних анионов в комплексе на другие [реакция (12)]. Исключением являются смеси, содержащие фториды калия, рубидия и цезия. Их образование сопровождается экзотермическим эффектом, достигающим 10 кДж/моль. Вполне вероятно, что здесь проявляется реакция образования комплексов, в которых в роли комплексообразователя выступают не щелочные катионы, а анионы фтора, обладающие большим ионным потенциалом и меньшей электронной поляризуемостью по сравнению с катионами калия, рубидия и цезия.

Различие структуры расплавов в поверхностном слое и объеме, приводящее к различию энтальпий их образования, предполагает, что и теплоемкость расплавов должна быть в них разной. Очевидно, что подавляющий вклад в измеряемую на опыте калориметрическим методом теплоемкость солевых расплавов вносит объем фазы. Теплоемкость же расплавов в по-

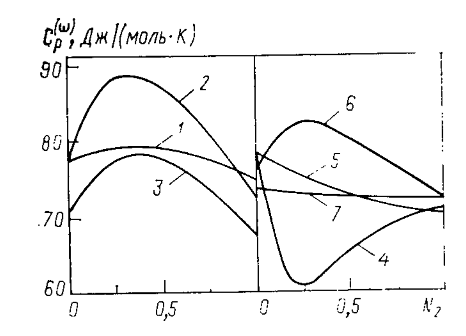


Рис. 5.7. Зависимость теплоемкости при постоянном давлении поверхностного слоя расплавленных смесей NaCl+KCl (*1*), NaCl+CsCl (*2*), NaI+CsI (*3*), LiF+LiI (*4*), LiCl+LiBr (*5*), CsF+CsBr (*6*), CsCl+CsBr (*7*) от их состава при 1100 К.

верхностном слое, $C_p^{(\omega)}$, можно оценить, если известна температурная зависимость энтальпии образования в нем:

$$C_p^{(\omega)} = \partial \Delta H^{(\omega)} / \partial T \qquad (23)$$

Теплоемкости при постоянном давлении расплавов в их поверхностном слое и объеме [28], рассчитанные на основании модели автокомплексного строения, сопоставляются в табл. 5.1 при 1100 К. Они увеличиваются с ростом температуры и уменьшением размера аниона, а в рядах хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов — с возрастанием ионного потенциала катионов. Во фторидных расплавах это изменение экстремально. Теплоемкость увеличивается при переходе от фторида лития ко фториду натрия, а затем уменьшается от фторида калия ко фторидам рубидия и цезия. По-видимому, это происходит в результате изменений размеров ионов и температуры, которые сказываются на числе степеней свободы поступательного, колебательного и вращательного движения частиц [35]. У всех расплавов теплоемкость поверхностного слоя на 2—8% превышает объемную, причем тем значительнее, чем меньше ионный потенциал катиона или аниона.

Теплоемкость поверхностного слоя бинарных смесей также больше, чем в объеме расплавов. Ее концентрационные зависимости показаны на рис. 5.7. В смесях с общими анионами теплоемкость отклоняется от аддитивных величин в сторону больших значений, при этом отклонения возрастают с увеличением разности между радиусами замещающих друг друга катионов и уменьшением размера галогенидного аниона.

В бинарных смесях с общими катионами наблюдаются как положительные, так и отрицательные отклонения теплоемкости от аддитивных величин в поверхностном слое и объеме. Здесь, вероятно, проявляется изменение структуры, а следовательно, и симметрия комплексных группировок $RX_nY_m^{(m+n-1)-}$ по мере замены в них одних галогенид-ионов X^- другими Y^-. В смесях, содержащих фториды калия, рубидия и цезия, возможно также образование комплексных катионов на основе анионов фтора.

Энтропию $S^{(\omega)}$ расплавленных галогенидов щелочных металлов в их поверхностном слое можно рассчитать по уравнению

$$S^{(\omega)} = S^\circ + \int_{298}^{T_{\text{пл}}} C_p^T \, d \ln T + \Delta S_{\text{пл}} + \Delta S^{(\omega)} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T} C_p^{(\omega)} \, d \ln T \qquad (24)$$

если известны стандартная энтропия S°, температурная зависимость теплоемкости солей в твердом состоянии C_p^T, изменение энтропии при фазовых переходах $\Delta S_{\text{пл}}$ и при переводе расплава из объема в поверхностный слой $\Delta S^{(\omega)}$, а также температурная зависимость теплоемкости солей в поверхностном слое. Результаты расчетов при 1100 К приведены в табл. 5.1 вместе с энтропиями, характеризующими объем расплава. Энтропия солей в поверхностном слое больше, чем в объеме фазы, причем обе увеличиваются с ростом размера катиона или аниона. Разность между ними составляет около 4% от энтропии испарения соответствующих солей. Следовательно, поверхностный слой ионных расплавов по структуре значительно ближе к конденсированной жидкой фазе, чем к паровой.

О плотности упаковки частиц в поверхностном слое ионных расплавов к настоящему времени не известно практически ничего. Экспериментально плотность расплава в его поверхностном слое $\rho^{(\omega)}$ можно было бы определить, если была бы известна зависимость поверхностного натяжения от давления [70]:

$$\rho^{(\omega)} = \rho - \frac{\rho}{L} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_T \qquad (25)$$

где ρ — плотность расплавов в объеме фазы.

Однако на пути реализации этого метода при высоких температурах стоят трудности, преодолеть которые нелегко. Прежде всего, необходимо знать, какое влияние на состояние межфазной границы оказывает контактирующая с ней газовая фаза при высоких давлениях.

Плотность упаковки частиц в поверхностном слое можно оценить и теоретически, основываясь на каких-либо моделях его строения, как это сделано для молекулярных жидкостей с короткодействующими ван-дер-ваальсовыми силами между частицами [11, 36, 37]. Что касается ионных расплавов, между частицами которых действуют в основном дальнодействующие кулоновские силы, то до сих пор нет определенного мнения о структуре их поверхностного слоя, а стало быть и о распределении плотности вещества в нем.

К оценке плотности солей в их поверхностном слое можно подойти, решая уравнение (22) [27]. Вначале находят энтальпию поверхностного слоя при нескольких температурах, а затем вычисляют энергию связи частиц в нем по уравнениям (20) и (21). Она, в свою очередь, связана с мольным объемом (плотностью) солей в поверхностном слое соотношениями (3), (9),

(11), (13)—(15), (18). Чтобы найти искомую величину, нужно также знать $n^{(\omega)}$ и $\varkappa$.

Компоненты межфазной границы раздела расплавов с паром распределяются по ее толщине неравномерно. Закон этого распределения для ионных жидкостей до сих пор неизвестен, поэтому приходится ограничиваться модельными представлениями. В частности, если перейти от истинной упаковки частиц, которая меняется от одного монослоя к другому, к ее средней величине по всему поверхностному слою, то окажется, что $n^{(\omega)} = 1/5$.

Величину $\varkappa$, характеризующую отношение энергии связи частиц в наружном монослое, где они имеют наименьшее число ближайших соседей, к их энергии связи в глубинной части поверхностного слоя, можно оценить из температурных зависимостей поверхностного натяжения. Полагая, что перевод одного моля расплава из внутренней части полимолекулярного слоя в наружный, граничащий с паровой фазой монослой эквивалентен переводу такого же количества соли из объема расплава в поверхностный монослой без изменения плотности, получим:

$$\varkappa \approx (\Delta H + \omega'\sigma_0 - \Delta H_{R^+\,(г)} - \Delta H_{X^-\,(г)})/\Delta U \qquad (26)$$

где ω' — площадь поверхности, занимаемая молем расплава в поверхностном монослое, плотность упаковки частиц в котором такая же, как и в объеме соли; ΔU — энергия связи частиц в объеме расплава.

Оказалось, что найденное таким путем значение $\varkappa$ для расплавленного хлорида натрия находится в удовлетворительном согласии с оценками, даваемыми другими авторами [38]. Расчеты показывают, что $\varkappa$ уменьшается при увеличении размеров катиона или аниона. Она достигает максимального значения у расплавленного фторида лития (0,987) и минимального у иодида цезия (0,950) при 1100 К.

Плотность расплавленных галогенидов щелочных металлов в поверхностном слое на 3—10% меньше объемной [30, 39]. Разность между поверхностной и объемной плотностью увеличивается при переходе от фторидов к иодидам. Подобное уменьшение плотности при переходе вещества из объема фазы в поверхностный слой найдено экспериментально и для молекулярных жидкостей (тетрахлорида углерода, воды, бензола и его производных) [40]. В зависимости от природы жидкости это понижение составляет 3—15%.

Количественно разница плотностей объема фазы ρ и поверхностного слоя $\rho^{(\omega)}$ можно характеризовать величиной автоадсорбции

$$\Gamma^{(\omega)} = L\,(\rho^{(\omega)} - \rho) \qquad (27)$$

У расплавленных галогенидов щелочных металлов автоадсорбция снижается с повышением температуры. Так, у хлорида цезия при 1000, 1100 и 1200 К она равна соответственно $-3{,}57\cdot10^{-7}$; $-3{,}34\cdot10^{-7}$; $-3{,}14\cdot10^{-7}$ кг/м², т. е. уменьшается на

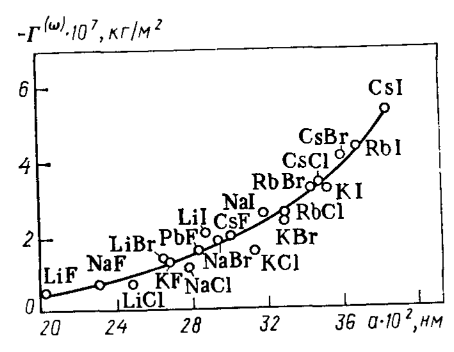


Рис. 5.8. Автоадсорбция расплавленных галогенидов щелочных металлов при 1100 К.

12%. У расплавленного иодида цезия, энергия связи частиц которого меньше, чем у хлорида цезия, это снижение составляет уже 16%.

Автоадсорбция возрастает с увеличением размера катиона или аниона, что можно видеть на рис. 5.8, где она отложена относительно суммы кристаллохимических радиусов катионов и анионов соответствующих солей. Обратное соотношение имеет место для энергии связи частиц [28]. Поэтому можно говорить о том, что, чем менее прочно связаны между собой частицы расплава, тем более рыхло располагаются они в поверхностном слое.

В отличие от индивидуальных солей минимизация энергии поверхностного слоя у расплавленных смесей осуществляется за счет изменения не только плотности, но и состава межфазной границы. В результате этого плотность расплавов в поверхностном слое при условии достижения равновесия может быть как меньше, так и больше объемной плотности, что можно видеть из рис. 5.9, где в качестве примера показано изменение автоадсорбции с изменением состава некоторых бинарных смесей [27,

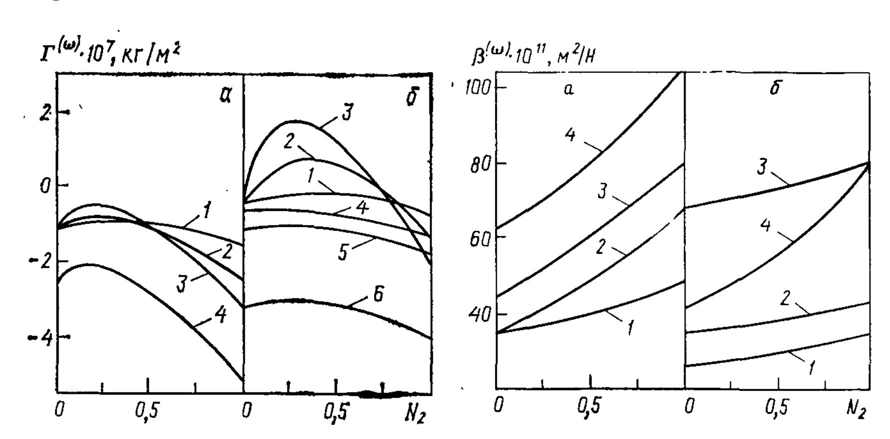


Рис. 5.9. Концентрационные зависимости автоадсорбции бинарных расплавленных смесей галогенидов щелочных металлов при 1100 К:

а — NaCl+KCl (*1*), NaCl+RbCl (*2*), NaCl+CsCl (*3*), NaI+CsI (*4*); *б* — LiF+LiCl (*1*), LiF+LiBr (*2*), LiF+LiI (*3*), LiCl+LiBr (*4*), NaCl+NaBr (*5*), CsCl+CsBr (*6*).

Рис. 5.10. Зависимость изотермической сжимаемости поверхностного слоя расплавленных смесей от состава при 1100 К:

а — NaCl+KCl (*1*), NaCl+CsCl (*2*), NaBr+CsBr (*3*), NaI+CsI (*4*); *б* — LiCl+LiBr (*1*), NaCl+NaBr (*2*), CsCl+CsBr (*3*), CsF+CsBr (*4*).

30, 39]. Видно, что зависимости эти не линейны: наблюдаются положительные отклонения автоадсорбции от аддитивных величин, причем относительные отклонения увеличиваются по мере роста разности между радиусами замещающих друг друга ионов и ионного потенциала общего иона. Это справедливо для смесей как с общими катионами, так и с общими анионами.

У большинства смесей галогенидов щелочных металлов плотность поверхностного слоя меньше объемной. Наименьшее различие наблюдается у расплавов, содержащих 20—40% (мол.) поверхностно-активного компонента. Плотность же расплавов $LiF+LiBr$, $LiF+LiI$ и $KF+KI$ в поверхностных слоях в этой области составов оказалась даже большей, чем в объеме фазы. Следует отметить, что в этих расплавах поверхностный слой максимально отличается по составу от объема. В качестве поверхностно-активных в ионных расплавах всегда выступают более «тяжелые» компоненты, которые замещают в поверхностном слое более легкие. Действие этого фактора противоположно тому, которое оказывает уход вещества из поверхностного слоя в глубь расплава. В большинстве случаев разность в массах замещающих друг друга в поверхностном слое ионов не может в полной мере скомпенсировать относительное уменьшение числа частиц в единице объема границы раздела фаз. Поэтому, как правило, значения $\Gamma^{(\omega)}$ для бинарных смесей отрицательны, причем имеется тенденция к сближению плотностей расплавов в поверхностном слое и объеме фазы по мере увеличения различия их составов. Лишь у расплавов $LiF+LiBr$, $LiF+LiI$ и $KF+KI$, содержащих около 20—40% (мол.) более тяжелого поверхностно-активного компонента, автоадсорбция может достичь нуля и даже сменить знак на противоположный.

О плотности упаковки частиц в поверхностном слое ионных расплавов можно было бы судить, если бы была известна их сжимаемость. В настоящее время нет прямых экспериментальных методов ее определения. Имеется, однако, возможность оценить эту величину на основании модельных представлений о структуре поверхностного слоя [30, 39].

Если положить, что в поверхностном слое расплавленных галогенидов щелочных металлов существуют элементарные катионы щелочных металлов и связанные в комплексы галогенидные анионы, то изотермическую сжимаемость слоя $\beta^{(\omega)}$ можно, следуя [41], представить в виде суммы сжимаемости кристаллического типа $\beta_\infty^{(\omega)}$ и структурной сжимаемости $\beta_1^{(\omega)}$:

$$\beta^{(\omega)} = \beta_\infty^{(\omega)} + \beta_1^{(\omega)} \qquad (28)$$

Первое слагаемое связано с наличием в поверхностном слое ионных расплавов комплексных группировок, в которых расстояние между частицами такое же, как в кристалле при комнатной температуре. Второе слагаемое обусловлено существованием относительно более свободных ионов во вторых координационных сферах, где теряется дальний порядок, присущий кристаллу.

Если f — доля структурной сжимаемости от полной сжимаемости солей в поверхностном слое, то имеем:

$$\beta_\infty^{(\omega)} = (1-f)\,\beta^{(\omega)} \qquad (29)$$

В рамках статистической теории жидкости можно показать, что сжимаемость кристаллического типа связана с мольным объемом, потенциалом парного взаимодействия $\Phi^{(\omega)}(r)$ и бинарной функцией распределения частиц на границе раздела фаз $g^{(\omega)}(r)$ равенством [42]:

$$\beta_\infty^{(\omega)} = (V^{(\omega)})^2 \Big/ \left(4\pi N_A^2 \int_0^\infty \Phi^{(\omega)}(r)\, g^{(\omega)}(r)\, r^2 dr\right) \qquad (30)$$

Для потенциальной энергии взаимодействия частиц в поверхностном слое можно аналогично тому, как это сделано для объема жидкости [43], записать:

$$\Delta U^{(\omega)} = \frac{2\pi N_A^2}{V^{(\omega)}} \int_0^\infty \Phi^{(\omega)}(r)\, g^{(\omega)}(r)\, r^2 dr \qquad (31)$$

Отсюда

$$\beta_\infty^{(\omega)} = -V^{(\omega)}/2\Delta U^{(\omega)} \qquad (32)$$

Зная $\beta_\infty^{(\omega)}$, легко получить выражение для изотермической сжимаемости солей в поверхностном слое:

$$\beta^{(\omega)} = -V^{(\omega)}/[2\,(1-f)\,\Delta U^{(\omega)}] \qquad (33)$$

которое позволяет рассчитать значения $\beta^{(\omega)}$, когда известна величина f. Для расплавленных галогенидов щелочных металлов с известным приближением ее можно положить равной доле незанятого объема поверхностного слоя

$$f = [(l^{(\omega)})^3 - a^3]/(l^{(\omega)})^3 \qquad (34)$$

считая, что сжимаемости кристаллического типа, структурная и общая, пропорциональны объемам соответствующих структурных образований расплавов. Отсюда следует, что

$$\beta^{(\omega)} = -(V^{(\omega)})^2/(0{,}5a^3 N_A \Delta U^{(\omega)}) \qquad (35)$$

Это уравнение дает возможность оценить изотермическую сжимаемость солей в поверхностном слое по значениям кристаллохимических радиусов ионов.

Сжимаемость индивидуальных галогенидов щелочных металлов в поверхностном слое также представлена в табл. 5.1 и сопоставлена с сжимаемостью в объеме [44]. Сжимаемость поверхностного слоя, как и объема расплавов, увеличивается с

уменьшением ионного потенциала катиона или аниона, причем первая всегда превышает вторую. Изменение сжимаемости расплавов при переходе из объема в поверхностный слой тем значительнее, чем больше размеры ионов. Оно минимально у расплавов LiF (~7%), энергия связи частиц в котором самая большая из всех галогенидов щелочных металлов, и максимально у расплава CsI (~26%), связь частиц в котором самая слабая. С повышением температуры относительное увеличение сжимаемости солей при переходе в поверхностный слой становится меньше. Так, для хлорида калия оно равно при 1100 К 18%, а при 1300 К только 17,2%.

Сжимаемость бинарных смесей галогенидов щелочных металлов в поверхностном слое возрастает с ростом концентрации более тяжелого компонента [30, 39], как это видно на рис. 5.10, где приведены изотермы сжимаемости для некоторых из них. У большинства расплавов сжимаемость отклоняется от аддитивной величины в сторону меньших значений. Отклонения эти возрастают по мере увеличения разности между размерами смешиваемых ионов. Например, для расплавов KCl+RbCl при 1100 К они составляют 1%, а для смесей LiCl+CsCl достигают 8%; при переходе от смесей KCl+KBr к KF+KI они увеличиваются от 1,5 до 9%. У смесей с большой поверхностной активностью компонентов в области малых концентраций адсорбирующегося компонента наблюдаются незначительные положительные отклонения от аддитивного хода.

Сжимаемость расплавленных смесей в поверхностном слое превышает объемную. Однако разность между нами меньше, чем у расплавов индивидуальных компонентов. Минимальное различие сжимаемостей поверхностного слоя и объема имеет место у расплавов, содержащих 20—40% (мол.) более тяжелого компонента, т. е. в области составов, где наблюдается наибольшее концентрирование поверхностно-активного компонента на границе раздела фаз.

Обращает также на себя внимание, что сжимаемость поверхностного слоя смесей с небольшой поверхностной активностью компонентов отличается от объемной больше, чем у расплавов, в которых концентрирование поверхностно-активного компонента на межфазной границе довольно велико. Это позволяет высказать предположение, что отрицательные отклонения изотермической сжимаемости смесей галогенидов щелочных металлов в поверхностном слое могут вызываться теми же причинами, что и уменьшение автоадсорбции в смесях по сравнению с индивидуальными солями: в результате различной поверхностной активности компонентов расплавов происходит замена в поверхностном слое меньших по размеру ионов на большие.

В заключение можно сказать, что избыточные термодинамические функции поверхностного слоя расплавов определяются не только элементарными ионами (катионами щелочных металлов и галогенидными анионами), но и их комплексными

группировками, появляющимися в результате взаимодействия ионных составляющих расплавленных солей и оказывающими существенное влияние на адсорбционные процессы.

5.5. МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

Для теории и практики электрохимии особенно большой интерес представляют межфазные явления на границе раздела ионных расплавов с металлами. До сих пор этот вопрос рассматривался главным образом относительно металлической фазы, в то время как роль ионного расплава оставалась в тени. Чтобы более или менее однозначно решить задачу о влиянии ионного расплава на свойства межфазного слоя, необходимо, чтобы металлическая фаза была одного состава и строго соблюдалось требование эквипотенциальности поверхности. Это удается сделать при измерении межфазного натяжения чистых жидких металлов в расплавленных солях различного ионного состава. При высоких температурах его можно определить по весу [45] или размерам [46] капли металла в другой жидкости [47]. Эти методы чаще всего используют для исследования границ раздела тугоплавких соединений (оксиды, сплавы на основе черных металлов). Известен также метод, заключающийся в определении усилия, необходимого для деформации межфазной границы твердым телом [48, 49]. Более точным является измерение межфазного натяжения по максимальному давлению в капле жидкости [50, 51] при выдавливании ее в другую жидкость. Большинство результатов по межфазному натяжению получено классическим методом снятия электрокапиллярных кривых в капиллярных электрометрах.

Одним из первых, кто обратил внимание на зависимость межфазного натяжения от состава солевой фазы, был Лоренц [52], который нашел, что натяжение свинца в расплавленных смесях хлоридов свинца и калия возрастает по мере повышения концентрации хлорида калия. Снижение межфазного натяжения обнаружено при изучении жидких сплавов олова с цинком при переходе от эвтектики хлоридов лития и калия к эвтектическому расплаву иодидов этих металлов [53] и ряда жидких металлов в эвтектике LiCl+KCl при добавлении в нее иодида калия [54]. Работы эти носили эпизодический характер и затрагивали лишь качественную сторону явления.

Наиболее полно к настоящему времени изучено влияние галогенидов щелочных металлов на межфазное натяжение в них жидких металлов [55—62], а также добавок к ним более сложных по составу солей [58—63]. Значительно меньше исследовано поведение границы раздела металлов и штейнов со шлаками [10], что связано, по-видимому, с большими экспериментальными трудностями.

Как установлено экспериментально, межфазное натяжение металлов в ионных расплавах определяется составом солевой фазы, температурой и скачком электрического потенциала на фазовой границе. Чтобы более четко выявить роль каждого из этих факторов, необходимо поддерживать неизменными остальные. Для начала исключим из рассмотрения влияние электрического заряда на межфазные явления, сопоставляя между собой значения межфазного натяжения в точках нулевого заряда.

Рассмотрим, каким образом на межфазном натяжении сказывается изменение температуры. В общем, по-видимому, можно сказать, что температурный коэффициент межфазного натяжения зависит от соотношения температурных коэффициентов энергии Гиббса реакций образования веществ в поверхностном слое и объемах соприкасающихся фаз. Если энергии в поверхности уменьшаются с ростом температуры медленнее, чем их сумма для объемов фаз, то межфазное натяжение с ростом температуры должно уменьшаться; в противном случае температурный коэффициент будет положителен. Опыты показывают, что в большинстве случаев реализуется первая ситуация. Еще Лоренц [52] установил, что межфазное натяжение жидкого свинца в расплавах хлоридов свинца и калия уменьшается с повышением температуры. Дальнейшие исследования [55—59, 64] показали, что подобная зависимость характерна для всех относительно простых систем (жидкий металл — ионный расплав), где фазовая граница ведет себя, как идеально поляризуемый электрод. В литературе, однако, имеются сведения, что в ряде случаев наблюдается обратный температурный эффект [59, 63, 65]. Это может быть связано с десорбцией поверхностно-активных веществ по мере повышения температуры [10], а также с их химическими превращениями, приводящими к неравновесности границы раздела фаз [59].

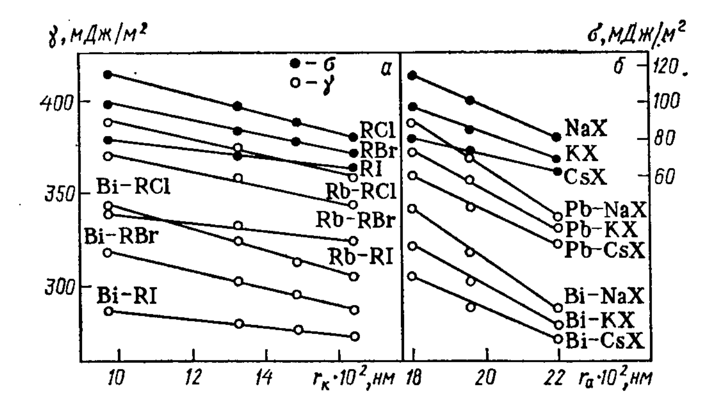


Рис. 5.11. Зависимость поверхностного натяжения σ расплавленных галогенидов щелочных металлов и межфазного натяжения γ в них жидких металлов при 1100 K от размеров катионов (*а*) и анионов (*б*).

Межфазное натяжение существенным образом зависит от катионного состава ионного расплава. Оно уменьшается по мере увеличения размера катиона, что иллюстрируется рис. 5.11, *а*. Соотношения между межфазным натяжением γ и размером катиона подобны тем, которые наблюдаются для поверхностного натяжения σ расплавов в контакте с их насыщенным паром. Из этого на первый взгляд можно заключить, что структура поверхностных слоев ионных расплавов не претерпевает ощутимых изменений при замене паровой фазы на незаряженную металлическую [55]. К подобному выводу пришел, в частности, Кузнецов [13] при анализе экспериментальных данных по электрокапиллярным явлениям на металлических сплавах разного состава, контактирующих с одним и тем же солевым расплавом.

Этот вывод, однако, неприменим к границе раздела жидкого металла с расплавленными галогенидами щелочных металлов с неизменным катионом и различными анионами, например KCl—KBr—KI. По мере увеличения размера галогенид-аниона межфазное натяжение снижается сильнее, чем поверхностное (рис. 5.11, *б*). Здесь, по-видимому, проявляется специфическое взаимодействие анионов с металлом, которое усиливается по мере увеличения их электронной поляризуемости в ряду: $Cl^- < Br^- < I^-$.

Катионы, имеющие значительно менее поляризуемые электронные оболочки и являющиеся не донорами, а акцепторами электронов, вероятно, не взаимодействуют непосредственно с металлической фазой, но должны оказывать влияние на ее взаимодействие с анионами.

Межфазное натяжение металлов в бинарных расплавленных смесях галогенидов щелочных металлов с общими анионами [55, 57] снижается с увеличением концентрации в них компонента с большим катионом. Оно отклоняется от аддитивных величин в сторону меньших значений, причем тем больше, чем значительнее различаются своими размерами замещающие друг друга катионы и чем меньше размер общего аниона. Это иллюстрирует рис. 5.12, *а*, где приведены изотермы межфазного натяжения жидкого висмута в расплавах при 1100 K. Сравнение их с соответствующими изотермами поверхностного натяжения (см. рис. 5.2) показывает, что они практически подобны друг другу. Подобие изотерм не нарушается при замене одного металла (Bi) на другой (In) [55]. Эти факты могут свидетельствовать о близости адсорбции компонентов на фазовых границах солевой расплав — пар и солевой расплав — незаряженный металл. В этом отношении висмут и индий ведут себя практически одинаково. Следует отметить, что Кузнецов на основании экспериментальных данных по поверхностному натяжению бинарных металлических сплавов и их межфазному натяжению в эвтектическом расплаве LiCl+KCl пришел к аналогичному выводу [13] о независимости адсорбции компонентов сплавов от природы соприкасающейся с ними фазы. Это, по-видимому,

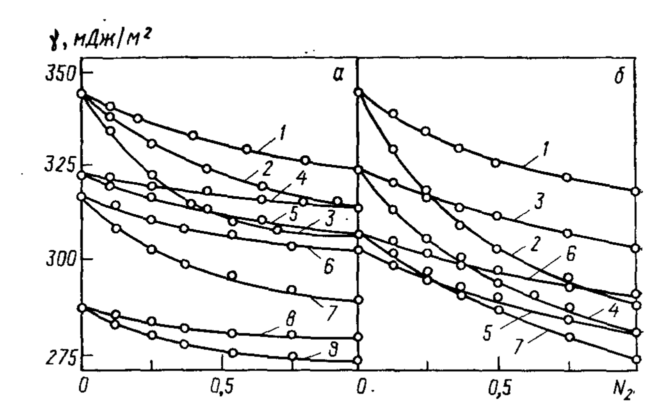


Рис. 5.12. Изотермы межфазного **натяжения** жидкого висмута в бинарных расплавленных смесях галогенндов щелочных металлов при 1100 К:
а — NaCl+KCl (*1*), NaCl+RbCl (*2*), NaCl+CsCl (*3*), KCl+RbCl (*4*), KCl+CsCl (*5*), NaBr+KBr (*6*), NaBr+CsBr (*7*), NaI+KI (*8*), NaI+CsI (*9*); *б* — NaCl+NaBr (*1*), NaCl+NaI (*2*), KCl+KBr (*3*), KCl+KI (*4*), KBr+KI (*5*), CsCl+CsBr (*6*), CsCl+CsI (*7*).

не относится к таким расплавам, как металлургические шлаки, в которых значительную роль уже играют ковалентные связи. Так, С. И. Попель нашел [10], что адсорбция хрома и молибдена в поверхностном слое их жидких сплавов с железом, находящихся в контакте с жидким шлаком, значительно превышает ту, которая наблюдается в отсутствие шлака. По мнению авторов [10], здесь существенную роль играет большое сродство хрома и молибдена к ионам кислорода шлака, которое приводит к значительному массопереносу через границу раздела и изменению состава соприкасающихся фаз.

Параллельность изотерм поверхностного и межфазного натяжения говорит о том, что в поверхностном слое ионных смесей на границе как с инертным газом, так и с незаряженным металлом накапливаются одни и те же катионы, имеющие меньший ионный потенциал [66]. Такие эффекты наблюдаются и на жидком алюминии, контактирующем с расплавленными фторидными электролитами, в которые добавляли фториды щелочных и щелочноземельных металлов, бериллия, магния и алюминия [50], на сплавах алюминия, граничащих с эвтектическим расплавом хлоридов лития и калия с добавками хлоридов олова, цинка, меди и свинца [59], а также на свинце, находящемся в контакте с расплавленными смесями хлоридов натрия и трехвалентного урана [63]. Симбатное снижение поверхностного натяжения расплавов и межфазного натяжения в них жидкого свинца обнаружено и в более сложных по химическому составу системах, содержащих хлориды натрия и калия с добавлением фторида алюминия [60]. И здесь, по-видимому,

поверхностные слои расплавов солей, контактирующие с паровой фазой и незаряженным металлом, близки по составам.

В работе [66] приведены результаты расчетов состава межфазной границы жидкого незаряженного висмута с расплавленными бинарными смесями галогенидов щелочных металлов с общими анионами в предположении, что плотность и толщина межфазной границы ионного расплава, а также активности компонентов в объеме смесей не зависят от того, граничит ли расплав с паровой фазой или с незаряженным металлом. Для этого случая вычисленная адсорбция целиком может быть отнесена к солевой фазе, поскольку контактирующий с ней металл не претерпевает никаких изменений при замене одного компонента солевой смеси на другой.

Расчеты показывают, что зависимость адсорбции компонентов на границе металлов с солевыми расплавами от их состава аналогична той, которая наблюдается на свободной границе раздела смесей солей с газовой фазой. Как на той, так и на другой избыточная концентрация адсорбирующегося компонента сначала увеличивается, достигает наибольшего значения при содержании его в объеме фазы 25—40%, а затем уменьшается. Характерно, что чем больше накапливается ионный компонент на межфазной границе, тем при меньшей его объемной концентрации адсорбция достигает максимального значения. Адсорбция компонентов смесей с общими анионами на границе металл — расплав тем больше, чем сильнее различаются по размерам катионы и чем больше ионный потенциал аниона. Это подтверждают данные рис. 5.5, где показано изменение максимальной адсорбции с ростом разности размеров замещающих катионов. Как видно, катионы адсорбируются в поверхностном слое солевых смесей, контактирующих с металлом, в большем количестве, чем на свободной поверхности. Разность между поверхностными избыточными концентрациями компонентов на межфазных границах не превышает 4%, однако в теоретическом отношении этот факт довольно интересен. Очевидно, здесь проявляется взаимодействие катионов солевой фазы с незаряженным металлом, которое может осуществляться с помощью анионов, непосредственно контактирующих с металлической поверхностью.

Достаточно много экспериментальных фактов накоплено к настоящему времени о роли, которую на границе раздела ионных расплавов с жидкими металлами играют анионы [55, 57]. Вполне надежно установлено, что межфазное натяжение металлов в бинарных расплавленных смесях галогенидов щелочных металлов с общими катионами уменьшается с увеличением концентрации галогенида с большим анионом. Его наиболее быстрый спад происходит в расплавах, содержащих до 40—50% (мол.) поверхностно-активного галогенида, как это можно видеть на рис. 5.12, *б*. Отличие опытных значений межфазного натяжения от аддитивных возрастает с разностью между радиу-

сами смешиваемых анионов и увеличением ионного потенциала общего катиона, что наблюдается и для свободной границы раздела. Имеется, однако, и существенное различие в поведении анионов на границах раздела. Заключается оно в том, что изотермы поверхностного натяжения ионных расплавов и межфазного натяжения в них жидких металлов заметно расходятся в направлении увеличения в смесях концентрации неактивного галогенида. В этом легко убедиться, сравнивая между собой графики рис. 5.12, *б* и 5.1.

Высказано предположение о значительном влиянии, которое оказывает незаряженная металлическая поверхность на состояние ионов в прилегающем к ней слое ионного расплава. Оно, однако, сводится лишь к усилению или ослаблению поверхностной активности одних и тех же компонентов. Другими словами, компонент, адсорбирующийся на границе раздела ионного расплава с паром, будет накапливаться и в межфазном слое расплав — незаряженный металл. Так, из концентрационных зависимостей поверхностного натяжения солевых смесей (см. рис. 5.1) следует, что по отношению к аниону хлора ион иода поверхностно-активен. Аналогично ведут себя эти компоненты расплава и в контакте с жидким висмутом (см. рис. 5.12, *б*). Об этом же говорят результаты работ [53, 54], где обнаружено снижение межфазного натяжения жидких свинца, олова, кадмия, цинка и сплавов олова с цинком в расплавленных хлоридах щелочных металлов при введении в них ионов иода, а также данные работ [67—70], свидетельствующие о резком изменении емкости двойного электрического слоя на металлах в расплавах солей и в водных растворах при добавлении в них ионов брома и иода. То, что ионный потенциал является одним из существенных критериев поверхностной активности расплавов с кулоновским взаимодействием составляющих их частиц, подтверждается и на примере других смесей с разными анионами: хлорид-бромидных и бромид-иодидных (см. рис. 5.12, *б*), фторид-хлоридных [60, 61], в поверхностном слое которых, контактирующем с незаряженным металлом, адсорбируются анионы, имеющие больший размер. Правда, в литературе имеются сведения о том, что в смесях хлоридов и фторидов щелочных металлов поверхностно-активными являются анионы фтора, а не хлора [58—61], несмотря на то что размер иона фтора меньше, чем у хлора. Однако эти результаты нуждаются в строгой проверке, поскольку фторидные расплавы могут в значительной степени взаимодействовать с конструкционными материалами приборов и с рабочим металлом, в результате чего могут исказиться результаты.

Количественной оценке адсорбции ионных компонентов на границе металлов с солевыми расплавами, имеющими общий катион, не уделено должного внимания. Это сделано [57, 66] лишь для бинарных смесей галогенидов щелочных металлов, находящихся в контакте с незаряженным висмутом. Оказалось,

что наибольшего отличия состав межфазной границы от объема смесей достигает у расплавов, содержащих 20—40% (мол.) адсорбирующегося компонента. Поверхностная активность солей на границе их с металлом увеличивается по мере роста разности между размерами замещающих друг друга анионов и уменьшения размера общего катиона, т. е. подчиняется тем же закономерностям, что и активность на границе раздела расплавов с паром. Это можно видеть из рис. 5.4.

Сравнивая результаты расчетов состава поверхностного слоя солевых смесей, граничащих с паровой и металлической фазами, можно убедиться и в существенных различиях протекания процесса адсорбции на этих границах раздела. Оказывается, например, что межфазный слой расплав — металл быстрее и значительнее обогащается адсорбирующимся компонентом, чем свободная граница расплав — пар. Так, в смеси $NaCl+NaI$, содержащей 20% (мол.) иодида натрия, поверхностный слой, граничащий с паром, представляет собой расплав состава (в мол. долях) $0{,}782\ NaCl+0{,}218\ NaI$. В то же время при контакте этой смеси с незаряженным висмутом межфазный слой будет иметь состав $0{,}762\ NaCl+0{,}238\ NaI$. Максимальный избыток поверхностно-активного компонента на границе с металлом оказался почти в два раза большим, чем на свободной границе. Этот факт может служить прямым доказательством специфического взаимодействия анионов с незаряженным металлом. Подтверждением этому служат и результаты исследования потенциалов нулевого заряда металлов в ионных расплавах [18]. На это указывает, в частности, зависимость разности между потенциалами нулевых зарядов разных металлов при переходе от хлоридов к бромидам и иодидам щелочных металлов. Природа взаимодействия компонентов ионного расплава с незаряженным металлом в достаточной степени еще не изучена.

Для электрохимиков несомненный интерес представляет вопрос о том, какое влияние на поверхностный слой ионного расплава (электролита) оказывает наличие электрических зарядов на поверхности контактирующего с ним металла. До последнего времени он не находил никакого отражения в литературе, хотя целесообразность его обсуждения давно назрела, ибо на заряженных поверхностях протекает большинство электрохимических процессов. Наши наблюдения, основанные на исследовании электрокапиллярных явлений на жидких металлах в ионных солевых смесях, позволяют сделать первые, в основном качественные, выводы. Оказалось, что при наличии на металле как положительных, так и отрицательных зарядов одинаковой плотности сохраняется такая же концентрационная зависимость межфазного натяжения, какая наблюдается в точке нулевого заряда. Можно, следовательно, предположить, что прилегающий к металлу слой электролита сохраняет состав независимо от того, заряжен металл или нет. Для более определенных суждений необходимы, разумеется, более подробные исследования.

5.6. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ИОННЫХ РАСПЛАВОВ НА ИХ АДГЕЗИЮ К ЖИДКИМ МЕТАЛЛАМ

Взаимодействие частиц разных фаз на границе контакта обусловливает течение многих весьма важных в практическом отношении гетерогенных процессов. К ним относятся, в частности, пылеулавливание, кипение, пайка под флюсами и др. Известно, например, что степень пылеулавливания с помощью жидкостей на 60% определяется величиной адгезии соприкасающихся фаз [71]. Не случайно поэтому, что работа адгезии рассматривается как одна из фундаментальных характеристик, описывающих состояние границ раздела. Величина ее, в частности, является критерием смешиваемости контактирующих жидкостей: чем она больше, тем значительнее взаимное проникновение жидкостей, а при нулевом и отрицательном значениях натяжения γ наблюдается полная их смешиваемость. В последнем случае энергия взаимодействия частиц разных фаз равна или превышает энергию связи частиц в каждой из них, в результате чего существование фазовой границы становится невозможным.

Нетрудно показать, что работа адгезии W двух жидкостей определяется соотношением поверхностных натяжений σ_1 и σ_2 каждой из фаз и межфазного натяжения γ в месте контакта:

$$W = \sigma_1 + \sigma_2 - \gamma \qquad (36)$$

Отсюда ясно, что работа адгезии должна зависеть от химического состава фаз, температуры, скачка потенциала на фазовой границе и других факторов.

Оценки работы адгезии по уравнению (36), проведенные на основании полученных данных о поверхностном натяжении солевых смесей и электрокапиллярным кривым [57, 66, 72], показывают, что адгезия линейно снижается с повышением температуры. Например, для границы висмута с расплавом хлорида калия она уменьшается от 125,9 до 123,0 мДж/м² при увеличении температуры с 1050 до 1184 К. Это показывает, что тепловое движение одинаковым образом сказывается на взаимодействии частиц как одной и той же, так и разных фаз. Обратный эффект, наблюдаемый на границе раздела жидкой эвтектики $LiCl + KCl$ с твердыми металлами [73], обусловлен, по-видимому, протеканием коррозионных процессов.

Влияние химического состава ионного расплава на работу адгезии наиболее подробно рассмотрено в работах [57, 66, 72]. Установлено, в частности, что работа адгезии расплавленных хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов к жидким свинцу, индию и висмуту мало изменяется при замене одних катионов на другие, если галогенидный анион остается неизменным: наблюдается небольшое ее увеличение при замене меньшего катиона на больший, о чем свидетельствуют графики рис. 5.13.

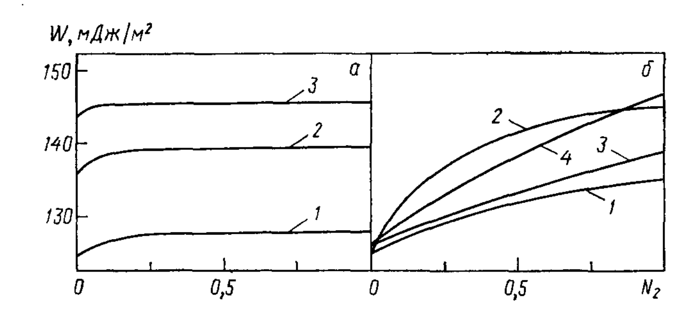


Рис. 5.13. Изотермы работы адгезии жидкого висмута к расплавленным галогенидам щелочных металлов при потенциале нулевого заряда и 1100 К: *а* — $NaCl + CsCl$ (*1*), $NaBr + CsBr$ (*2*), $NaI + CsI$ (*3*); *б* — $NaCl + NaBr$ (*1*), $NaCl + NaI$ (*2*), $CsCl + CsBr$ (*3*), $CsCl + CsI$ (*4*).

Значительно большее влияние на работу адгезии оказывают анионы солевой фазы: наблюдается значительное ее увеличение при замене анионов в ряду $Cl^- < Br^- < I^-$ [66]. Так, при переходе от хлоридов щелочных металлов к иодидам работа адгезии возрастает на ~16%, тогда как при замене бромида натрия на бромид цезия она увеличивается лишь на 2,5%. Вполне вероятно, что определенную роль в этом явлении играет электронная поляризуемость ионов солевой среды. При этом следует принять во внимание, что электронная поляризуемость катионов возрастает в ряду от Na^+ к Cs^+ более чем в 8 раз, а у анионов она увеличивается от Cl^- к I^- только в 2 раза (в целом же поляризуемость анионов значительно больше, чем катионов).

Учитывая это обстоятельство, можно предположить, что адгезия фаз определяется в основном взаимодействием металлической поверхности с анионами солевой фазы, которые специфически адсорбируются на фазовой границе. Связь анионов с металлом, по-видимому, усиливается по мере увеличения их размеров, а значит, и поляризуемости, в результате чего увеличивается и прилипание одной фазы к другой. Взаимодействие анионов с катионами солевой среды может ослаблять их связь с металлом, причем, чем больше ионный потенциал катиона, тем значительнее должно быть ослабление. Этим, в частности, можно объяснить некоторое увеличение работы адгезии, когда заменяется один катион на другой (см. рис. 5.13). Сказанное находится в хорошем согласии с экспериментально найденными закономерностями в изменении потенциалов нулевых зарядов металлов с изменением состава солевой фазы [18], которые также свидетельствуют о значительной связи анионов с металлом и о меньшем взаимодействии с ним катионов, которое проявляется через посредство анионов.

Работа адгезии бинарных расплавленных смесей галогенидов щелочных металлов к жидким металлам существенным образом зависит от их состава [66]. В смесях с общими анионами

она быстро возрастает с повышением концентрации поверхностно-активной соли в интервале от 0 до 30% (мол.), оставаясь затем неизменной при дальнейшем повышении вплоть до 100%. Это иллюстрируется рис. 5.13, *а*, где в качестве примера приведены изотермы работы адгезии жидкого висмута к бинарным смесям хлоридов, бромидов и иодидов натрия и цезия при 1100 K.

Видно, что работа адгезии достигает своих предельных значений у расплавов, поверхностный слой которых еще далек от насыщения поверхностно-активным компонентом (как показывают графики рис. 5,12, *а*, состав межфазного слоя монотонно изменяется во всем интервале составов смесей). В то же время концентрационное изменение работы адгезии, казалось бы, свидетельствует о том, что межфазная граница металл — солевая смесь состоит практически из чистого поверхностно-активного компонента, когда содержание его в объеме фазы достигнет 30% (мол.) и более. Картина эта напоминает ту, которая была обнаружена при изучении концентрационной зависимости потенциала нулевого заряда металлов [18]. Там также было найдено, что, начиная с 25—40% (мол.), дальнейшее повышение концентрации адсорбирующегося на межфазной границе компонента не сопровождалось изменением потенциала нулевого заряда металла. Этот парадоксальный с первого взгляда факт может быть вполне разумно объяснен, если допустить, что поверхностный слой со стороны солевой фазы охватывает не один, а несколько монослоев, в которых происходит заметное изменение ионного состава. Поверхностно-активный компонент в большей мере концентрируется в наружном, прилегающем к металлу слое, который насыщается этим компонентом уже при не очень большом его содержании в объеме. При переходе к более глубинным слоям содержание адсорбирующегося компонента уменьшается, постепенно приближаясь к объемному.

При замене меньшего по размеру аниона на больший в смесях галогенидов щелочных металлов с общими катионами работа адгезии увеличивается более монотонно, чем это имеет место в смесях с общими анионами, как можно видеть на рис. 5.12, *б*. Изотермы работы адгезии отклоняются от линейных в сторону увеличения свойства. Отклонения от аддитивности больше у тех расплавов, анионы которых значительнее различаются своими размерами, а при одной и той же паре анионов — у смесей, катион которых имеет больший потенциал. Так, например, у эквимольных смесей $NaCl+NaBr$, $NaCl+NaI$, $KCl+KI$ и $CsCl+CsI$ они составляют соответственно 1,9; 7,1; 4,0 и 1,7%. В этом проявляется определенная корреляция между работой адгезии и адсорбцией компонентов на межфазной границе: в расплавах, в которых происходит наиболее интенсивное возрастание работы адгезии, наблюдается и наибольшее увеличение адсорбции на границе раздела солевых расплавов как с собственным паром, так и с незаряженным металлом. Такой же вывод можно сделать и при обсуждении зависимостей потенциала нулевого заряда металлов от состава расплавов с общими катионами [18].

Монотонность концентрационных зависимостей работы адгезии может быть результатом более равномерного распределения поверхностно-активных анионов по толщине межфазной границы, чем это имеет место в случае распределения катионов в поверхностном слое смесей с общими анионами. Значительное отклонение изотерм работы адгезии от аддитивных, однако, может также в какой-то мере свидетельствовать о большем концентрировании анионов в наружной части солевого слоя, чем в глубинной его части. Вполне возможно, впрочем, что причиной этого эффекта может быть и определенная ориентация смешанных анионных комплексов в наружной части поверхностного слоя, при которой в непосредственном контакте с металлической поверхностью оказываются галогенидные анионы наибольшего размера. В каком соотношении между собой находятся вклады этих механизмов, сказать трудно, поскольку для этого еще недостаточно экспериментальных данных.

Гораздо меньше изучено влияние на работу адгезии многозарядных катионов и анионов. Наиболее строго его можно оценить по результатам работы [60], в которой приведены результаты исследований поверхностного натяжения смесей хлоридов натрия и калия со фторидом алюминия и межфазного натяжения в них свинца при различных потенциалах. Оказалось, что увеличение в смесях концентрации фторида алюминия до 20% (мол.) (другие составы не были изучены) одинаковым образом изменяет как поверхностное, так и межфазное натяжение в точке нулевого заряда металла. В данном отношении эти смеси чрезвычайно напоминают расплавы галогенидов щелочных металлов с общими анионами: и в тех и в других работа адгезии практически не зависит от состава солевой фазы. Этот эффект нельзя считать неожиданным, если принять во внимание, что из-за поверхностной неактивности иона F^- анионный состав межфазного слоя мало изменится от введения в объем расплавов небольшого его количества, в то время как катион алюминия, оттягивая на себя анионы, лишь в незначительной степени оказывает влияние на взаимодействие анионов с поверхностью металла.

В ряде работ [63, 74] обнаружены необычно большие значения работы адгезии. Так, работа адгезии Pb к расплаву $ZnCl_2$ [74] при 673 K равна ~220, Pb к смеси $NaCl+30\%$ (мол.) VCl_3 [63] при температуре около 1080 K — ~250. Одной из причин этого может быть наличие заряда на металле (измерения проводились при стационарных и равновесных потенциалах). Но она не может быть главной, ибо, как показывают электрокапиллярные измерения, смещение потенциала относительно точки нулевого заряда на 0,3—0,5 В может увеличить работу адгезии на 10—20 мДж/м². По всей вероятности, основ-

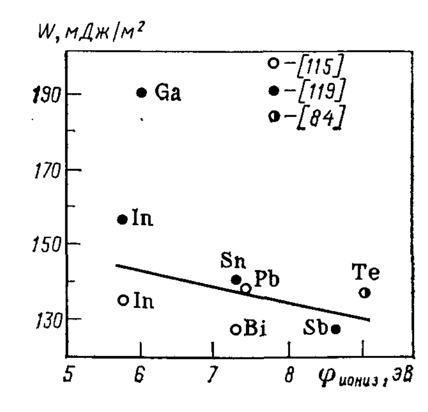


Рис. 5.14. Зависимость работы адгезии жидких металлов к расплавленным хлоридам щелочных металлов при 1100 К от потенциала их ионизации.

ной вклад в работу адгезии здесь вносит интенсивный массоперенос через границу раздела.

Ответить с полной определенностью на вопрос, сказывается ли газовая атмосфера на работе адгезии, сейчас не представляется возможным из-за чрезвычайной скудности фактического материала. В отношении границы раздела жидкого металла с ионными расплавами имеется упоминание [55] о том, что замена в рабочей ячейке водорода на аргон не изменяет межфазное натяжение, а значит, и работу адгезии. Имеются, однако, и другие данные. Например, найдено, что работа адгезии твердого золота к боратному расплаву увеличивается, если атмосферу чистого азота заменить на смесь азота с кислородом [75]. По мнению авторов, это связано с образованием продуктов взаимодействия золота с кислородом.

Зависимость межфазного натяжения от потенциала показывает [13, 55—62, 72], что работа адгезии фаз возрастает при увеличении плотности как положительных, так и отрицательных зарядов на металле. Это связано, по-видимому, с усилением притяжения катионов и анионов солевой фазы к поверхности металла, на которой появляются свободные заряды [72]. Увеличение работы адгезии металлов к ионным расплавам на восходящих и нисходящих ветвях электрокапиллярных кривых по отношению к работе адгезии в точке нулевого заряда составляет около 10%. На большее значение возрастает при этом работа адгезии металлов к оксидным расплавам [72]. Здесь, вероятно, отчетливо выступает роль ионного расплава. Если в солевых расплавах эффект обусловлен в основном электростатическими силами, то в оксидных расплавах следует принимать во внимание еще и изменение составов соприкасающихся слоев в результате протекания окислительно-восстановительных процессов. Более детальную картину можно будет дать только после систематического анализа экспериментальных данных о зависимостях межфазного натяжения металлов в ионных расплавах разного состава от скачка потенциала на фазовой границе.

Экспериментальные трудности измерения межфазного натяжения при высоких температурах ограничивают круг исследованных жидких металлов, поэтому наиболее достоверные результаты получены для легкоплавких металлов (Bi, Sn, Sb, Te, In, Pb, Ga и др.) и их сплавов. Это не позволяет в полной мере выявить влияние природы металлов на их адгезию к ионным расплавам. Анализ осложняется также тем, что имеется очень большой разброс экспериментальных значений поверхностного натяжения металлов, полученных разными авторами. Тем не менее в первом приближении можно говорить о том, что работа адгезии указанных выше металлов и сплавов к расплавленным галогенидам щелочных металлов и их смесям при температуре 1000—1100 К колеблется в пределах 120—190 мДж/м² [48, 55, 66, 72]. Проявляется тенденция к ее уменьшению по мере увеличения потенциалов ионизации металлов (рис. 5.14). Дальнейшие усилия здесь следует, по-видимому, направить на уточнение значений поверхностного натяжения жидких металлов и расширение круга изучаемых металлов, что должно вскрыть природу их взаимодействия с ионными расплавами на фазовой границе.

5.7. ЛИТЕРАТУРА

1. **Каплан Г. Е., Силина Г. Ф., Остроушко Ю. И.** Электролиз в металлургии редких металлов. М., Металлургиздат, 1963. 361 с.
2. **Беляев А. И.** Металлургия легких металлов. М., Металлургиздат, 1949. 428 с.
3. **Барабошкин А. Н.** Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М., Наука, 1976.
4. **Есин О. А., Гельд П. В.** Физическая химия пирометаллургических процессов. М., Металлургия, 1966.
5. **Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Корнилов Н. И.** — В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л., Химия, 1968, с. 118—122.
6. **Курмаев Р. Х., Пирог Л. А.** — Изв. ВУЗов, Сер. цвет. мет., 1984, № 1, с. 64—67.
7. **Cairnc E. I., Stennenberg R. K.** — In: High-temperature batteries. High temperature physics and chemistry. Oxford, Pergamon Press, 1973, v. 5, p. 63.
8. **Блинкин В. Л., Новиков В. Н.** Жидкосолевые ядерные реакторы. М., Атомиздат, 1978. 111 с.
9. **Ивановский Л. Е., Лебедев В. А., Некрасов В. Н.** Анодные процессы в расплавленных галогенидах. М., Наука, 1983. 268 с.
10. **Попель С. И.** Теория металлургических процессов. Итоги науки и техники. М., ВИНИТИ, 1971.
11. **Русанов А. И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., Химия, 1967. 388 с.
12. **Фрумкин А. Н.** Потенциалы нулевого заряда. М., Наука, 1979.
13. **Кузнецов В. А.** Докт. дис. М., Ин-т электрохимии АН СССР, 1968.
14. **Семенченко В. К.** Поверхностные явления в металлах и сплавах. М., ГИТТЛ, 1957. 491 с.
15. **Курмаев Р. Х., Куприянова Л. А., Пономарева Н. И.** — ЖФХ, 1974, т. 48, № 1, с. 172, 173.
16. **Смирнов М. В. и др.** — В кн.: Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев, Наукова думка, 1977, с. 121—125.
17. **Соколова И. Д., Воскресенская Н. К.** — Усп. химии, 1966, т. 35, № 7, с. 1186—1203.
18. **Smirnov M. V., Stepanov V. P.** — Electrochim. Acta, 1979, v. 24, N 6, p. 651—655.
19. **Smirnov M. V., Stepanov V. P.** — Ibid., 1982, v. 27, N 11, p. 1551—1563.
20. **Sternberg S., Terzi M.** — Rev. roum. chim., 1978, v. 23, N 3, p. 325—337.
21. **Janz G. G. e. a.** — J. Phys. Chem. Ref. Data, 1974, v. 3, N 1, p. 1—115; 1975, v. 4, N 4, p. 871—1178; 1977, v. 6, N 2, p. 409—596; 1979, v. 8, N 1, p. 125—302; 1980, v. 9, N 4, p. 831—1021.
22. **Bloom H., Davis F. G., James D. W.** — Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, N 8, p. 1179—1186.
23. **Проценко П. И., Гурвич Ю. В.** — Ж. прикл. хим., 1971, т. 44, № 11, с. 2411—2414.

24. **Круглов А. И., Малыш Л. А.** — В кн.: Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси, Мецниереба, 1977, с. 248—252.
25. **Bertozzi G., Sternheim G.** — J. Phys. Chem., 1964, v. 68, N 10, p. 2908—2912.
26. **Nissen D. A., Carlsten R. W.** — J. Electrochem. Soc., 1974, v. 121, N 4, p. 500—506.
27. **Смирнов М. В., Степанов В. П.** — Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1966, вып. 9, с. 15—19; 1967, вып. 10, с. 35—40; 1969, вып. 12, с. 3—8; с. 9—16; 1970, вып. 14, с. 58—61; 1979, вып. 28, с. 21—25; Коллоид. ж., 1978, т. 40, № 2, с. 382—385; Ж. прикл. химии, 1969, т. 42, № 4, с. 838—841; 1978, т. 51, № 3, с. 687.
28. **Смирнов М. В.** и др. — Деп. ВИНИТИ № 4198—76; № 4199—76; № 4200—76 от 6.12.76 г., Труды ИН-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1970, вып. 16, с. 21—30; вып. 14, с. 62—65.
29. **Смирнов М. В. и др.** — Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1976, вып. 23, с. 6—14.
30. **Смирнов М. В., Степанов В. П.** — В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Свердловск, Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, 1973, ч. 1, с. 15, 16; 1979, с. 3—5; 1981, с. 3—5; Киев, ИОНХ АН УССР, 1976, ч. 1, с. 30, 31.
31. **Смирнов М. В., Степанов В. П.** — В кн.: Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси, Мецниереба, 1977, с. 258—261.
32. **Моисеев Г. К., Степанов Г. К.** — ЖФХ, 1966, т. 40, № 5, с. 1056.
33. **Марков Б. Ф., Делимарский Ю. К.** — Укр. хим. ж., 1953, т. 19, № 3, с. 255—263.
34. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
35. **Мелвин-Хьюз Э. А.** Физическая химия. М., ИЛ, 1962. 1148 с.
36. **Павлов В. В., Есин О. А.** — ЖФХ, 1973, т. 47, № 5, с. 1241—1244.
37. **Вейцман Э. В.** — Инженерно-физ. ж., 1973, т. 25, № 4, с. 742—745.
38. **Павлов В. В., Попель С. И., Есин О. А.** — ЖФХ, 1963, т. 37, № 4, с. 797—801.
39. **Степанов В. П.** — Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1979, вып. 28, с. 26—29.
40. **Русанов А. И., Кочурова Н. Н., Хабаров В. Н.** — ДАН СССР, 1972, т. 202, № 2, с. 380—383.
41. **Романов В. П., Соловьев В. А.** — Укр. физ. ж., 1967, т. 12, № 11, с. 129—133.
42. **Гитис М. Б., Михайлов И. Г.** — Акуст. ж., 1967, т. 13, № 4, с. 556—561.
43. **Фишер И. З.** Статистическая физика жидкостей. М., Физматгиз, 1961, 280 с.
44. **Смирнов М. В. и др.** — ЖФХ, 1979, т. 53, № 5, с. 1168—1170.
45. **Дерябин А. А., Сайдулин Р. А., Попель С. И.** — Зав. лаб., 1970, т. 36, № 3, с. 292, 293.
46. **Попель С. И., Есин О. А., Гельд П. В.** — ДАН СССР, 1950, т. 74, № 6, с. 1097—1100.
47. **Микиашвили Ш. М., Самарин А. М., Цылев Л. М.** — Изв. АН СССР, ОТН, 1957, № 4, с. 54—62.
48. Smith C. S., Spitzer D. P. — J. Phys., Chem., 1962, v. 66, N 5, p. 946, 947.
49. **Григорьев Г. А., Белеевский В. С.** — Изв. ВУЗов, Сер. черн. мет., 1973, № 12, с. 7—10.
50. **Чернышев А. Д., Беляев А. И.** — Изв. ВУЗов, Сер. цвет. мет., 1958, № 5, с. 50—61.
51. **Нарышкин И. И.** — Труды ЛПИ, 1957, № 188, с. 106—109.
52. **Lorenz R., Liebmann A.** — Z. phys. Chem., 1913, Bd. 83, N 4, S. 459—480.
53. **Карпачев С. В., Стромберг А. Г.** — ЖФХ, 1937, т. 10, № 4—5, с. 739—746.
54. **Стромберг А. Г., Чукина Г.** — ЖФХ, 1944, т. 18, № 5—6, с. 234—246.
55. **Смирнов М. В., Степанов В. П., Шаров А. Ф.** — Электрохимия, 1972, т. 8, № 7, с. 994—999; 1973, т. 9, № 2, с. 147—151; 1976, т. 12, № 4, с. 597—599, 600—602; № 11, с. 1728—1730; ДАН СССР, 1971, т. 197, № 3, с. 631—634; В кн.: Электрохимия и расплавы. М., Наука, 1974, с. 60—67.
56. **Степанов В. П., Смирнов М. В.** — ДАН СССР, 1976, т. 227, № 2, с. 403—406.
57. **Степанов В. П., Смирнов М. В., Коркин А. Я.** — Электрохимия, 1979, т. 15, № 1, с. 125—127; № 5, с. 691—694; № 12, с. 1812—1814; с. 1814—1816.
58. **Нарышкин И. И., Морачевский А. Г., Патров Б. В.** — Ж. прикл. хим., 1967, т. 40, № 6, с. 1315—1318.
59. **Можайская Г. М., Юсфин В. С., Григорьев Г. А.** — Изв. ВУЗов, Сер. черн. метал., 1968, № 7, с. 15—19.
60. **Клебанов Е. Б., Патров Б. В.** — Труды ЛПИ, 1976, № 348, с. 57; В кн.: Физ.-хим. исследования в технологических процессах. Л., ЛПИ, 1977, с. 82—87.
61. **Martin-Carin L., Dinet A., Hicter M.** — J. Mat. Sci., 1979, v. 14, N 10, p. 2366—2372.
62. **Валуева Т. В., Патров Б. В.** — Изв. ВУЗов, Сер. цвет. метал., 1982, № 5, с. 32—34; 1983, № 4, с. 102—103.
63. **Hodkin E. N., Nicolas M. G.** — J. Nucl. Mat., 1972, v. 43, N 3, p. 308—312.
64. **Присекнна Т. Н., Кузнецов В. А., Малютина Н. П.** — Электрохимия, 1966, т. 2, № 11, с. 1307—1311.
65. **Ванюков А. В., Кириллин И. И., Зайцев В. Я.** — Изв. ВУЗов, цвет. метал., 1970, № 4, с. 38—41.
66. **Smirnov M. V., Stepanov V. P.** — Proc. 3 Internat. Conference on Molt. Salt Chemistry. Wroclaw, Poland, 1979, p. 281—286.
67. **Фрумкин А. Н. и др.** Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1953. 319 с.
68. **Укше Е. А., Букун Н. Г., Лейкис Д. И.** — В кн.: Физическая химия расплавленных солей. М., Металлургия, 1965, с. 206—209.
69. **Hills G. J., Power P. D.** — Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, N 6, p. 1629—1637.
70. **Бартенев В. Я., Севастьянов Э. С., Лейкис Д. И.** — Электрохимия, 1970, т. 6, № 12, с. 1868—1870.
71. **Файнерман В. Б., Левитасов Я. М.** — Ж. прикл. химии, 1976, с. 49, № 6, с. 1295—1298.
72. **Дерябин А. А. и др.** — Электрохимия, 1968, т. 4, № 8, с. 955—959.
73. **Узикова Н. А. и др.** — Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 6, с. 1249—1252.
74. **Григорьев Г. А., Белеевский В. С.** — Зав. лаб., 1973, т. 39, № 2, с. 176—178.
75. **Tso S. T., Pask J. A.** — J. Am. Ceram. Soc., 1979, v. 62, N 9—10, p. 543, 544.

SURFACE ACTIVITY OF COMPONENTS IN IONIC MELTS

M. V. Smirnov, V. P. Stepanov

Summary

The paper is devoted to the problem of surface activity of the components in ionic melts with long-range ion-ion and ion-dipole interactions of particles (alkali and alkali-earth halides and their mixtures) where intermolecular boundaries vanish. The paper comprises five parts. Surface tension of ionic melts is discussed in detail. Numerous experimental data, most of which have been obtained by the authors, are examined. It is shown how surface tension varies with the ionic composition of the melts. The composition of surface layer is evaluated for binary mixtures of molten alkali and polyvalent metal halides with common anions or cations. A correlation is established between the surface adsorption of alkali cations or halide anions and the difference in their ionic potentials. The method is being worked out for calculating thermodynamic functions (enthalpy of formation, entropy, heat capacity at a constant pressure), density and compressibility of molten alkali halides and their mixtures in surface layer. The packing of particles in the layer proves to be looser than in the bulk of the melts. Vast experimental observations on the interfacial tension of liquid metals in ionic melts are examined in comparison with the surface tension of the latter. The substitution of the vapour phase for an uncharged liquid metal phase is found to exert a negligible influence on the surface adsorption of alkali cations but to have an appreciable effect on that of halide anions. Adhesion of ionic melts to liquid metals has been investigated. It has been shown how the work of adhesion is affected by ions in melts.

УДК 577.15.02

6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ РЕГУЛЯЦИИ АКТИВНОСТИ ФЕРМЕНТОВ

Б. И. Курганов

Всесоюзный научно-исследовательский витаминный институт, Москва

Одним из удивительных свойств живых организмов является сохранение постоянного баланса между необходимыми для поддержания жизнедеятельности различными биодеградативными процессами, т. е. процессами расщепления поступающих с пищей белков, углеводов и жиров, и огромным числом биосинтетических процессов, в ходе которых из сравнительно простых предшественников образуются сравнительно крупные клеточные компоненты (полисахариды, нуклеиновые кислоты, белки, липиды). Биодеградативные процессы обеспечивают клетку высокоэнергетическими соединениями (например, аденозинтрифосфатом), необходимыми для выполнения такой работы, как ионная регуляция, сокращение и биосинтез. Клеточный гомеостаз достигается благодаря функционированию эффективной и сложной системы регуляции, приводящей каждый отдельный метаболический процесс в строгое соответствие с нуждами организма в целом.

Поскольку практически все клеточные реакции катализируются ферментами, координация метаболизма сводится к регуляции интенсивности протекания ферментативных реакций, образующих метаболические пути. Эффективность биологического катализа в клетке может регулироваться двумя путями: во-первых, изменением количества катализатора-фермента и, во-вторых, изменением его активности. Количество фермента в клетке определяется соотношением скоростей синтеза и распада. Скорость синтеза может значительно меняться в зависимости от условий. Существуют ферменты, которые всегда присутствуют в клетке в более или менее постоянных количествах; их называют конститутивными. В отличие от них так называемые адаптивные ферменты синтезируются только в ответ на появление в среде соответствующего субстрата. Гены, контролирующие синтез адаптивных ферментов, обычно находятся в состоянии репрессии и вводятся в действие только в присутствии индуктора.

Механизмы регуляции ферментативной активности на уровне синтеза ферментов реализуются достаточно медленно; нужны по меньшей мере часы. Но существуют и относительно быстрые регуляторные механизмы. Для многих ферментов, катализирующих ключевые стадии метаболических путей, обнаружена чувствительность к метаболитам, отличающимся по химической структуре от субстратов соответствующих ферментативных реакций. Ярким примером может служить ингибирование первого фермента биосинтетических путей конечным продуктом цепи. Так, L-Изолейцин (конечный продукт) специфически подавляет активность треониндегидратазы, катализирующей первую стадию соответствующей биосинтетической цепи у *Escherichia coli*. Аналогичным образом цитидинтрифосфат избирательно подавляет активность первого фермента биосинтетической цепи — аспартаткарбамоилтрансферазы.

Активность ферментов, катализирующих первые стадии в строго биодеградативных путях, контролируется соединениями, являющимися индикаторами энергетического состояния клетки, такими, как неорганический фосфат, пирофосфат, адениновые или другие пуриновые нуклеотиды. Примерами подобного типа регуляции могут служить активация под действием аденозинмонофосфата биодеградативной треониндегидратазы у *Escherichia coli* и аспартазы у *Enterobacter aerogenes* и *Bacterium cadaveris*. В метаболических путях, выполняющих одновременно биосинтетические и биодеградативные функции (называемых амфиболическими путями), возможны оба типа регуляции—ингибирование конечным продуктом и регуляция активности ферментов под действием метаболитов — индикаторов энергетического состояния клетки.

Уникальным типом регуляции, присущим только амфиболическим путям, является активация предшественником: первый метаболит в последовательности реакций активирует фермент, катализирующий последнюю стадию. Этот тип регуляции наблюдается, например, у гликогенсинтетазы млекопитающих, которая сильно активируется глюкозо-6-фосфатом — предшественником гликогена.

Моно, Шанжё и Жакоб (1963 г.), желая подчеркнуть различия в химической структуре между субстратом ферментативной реакции и метаболитами, оказывающими регулирующее воздействие на фермент, предложили называть подобные метаболиты-регуляторы аллостерическими эффекторами. В настоящее время можно считать установленным, что аллостерические эффекторы связываются на особых центрах белковой молекулы (аллостерических центрах), пространственно удаленных от активных центров, где происходит каталитическое превращение субстрата, и что взаимодействия между пространственно разобщенными активными и аллостерическими центрами опосредуются конформационными изменениями белковой молекулы. Рассмотренный механизм регуляции активности ферментов называют аллостерическим.

Многие ферменты клеточного метаболизма обладают олигомерной структурой, т. е. построены из отдельных субъединиц. Связи между субъединицами имеют чаще всего нековалентный

характер, и это определяет возможность диссоциации ферментного олигомера на отдельные субъединицы, которые, как правило, отличаются по своим каталитическим свойствам от олигомера. Важно отметить, что равновесие между олигомерными формами фермента контролируется присутствием субстратов, коферментов и аллостерических эффекторов. Таким образом, воздействие метаболитов на прочность связей между субъединицами в ферментном олигомере имеет регуляторное значение (диссоциативный механизм регуляции активности ферментов).

По современным представлениям клеточные метаболиты оказывают влияние на способность ферментов взаимодействовать с субклеточными структурами. Ферменты, адсорбированные структурными белками мышц и мембранами клеточных органелл, имеют иное микроокружение, нежели ферменты в растворе. Отсюда вытекает изменение каталитических характеристик. Контролируемая метаболитами адсорбция ферментов на субклеточных структурах (адсорбционный механизм регуляции ферментативной активности) расширяет регуляторные возможности клетки.

Аллостерический, диссоциативный и адсорбционный механизмы регуляции ферментативной активности родственны в том отношении, что в каждом из них влияние метаболита-регулятора на каталитические свойства фермента осуществляется не прямым воздействием на активный центр фермента, а косвенным путем (через изменение конформационного, олигомерного или адсорбционного состояния фермента). Аллостерические, диссоциативные и адсорбционные ферментные системы обнаруживают кинетические аномалии (S-образные зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата или аллостерического эффектора, лаг-периоды или всплески на кинетических кривых накопления продукта ферментативной реакции и т. д.), важные в плане выполнения этими системами регуляторных функций. Физико-химическое изучение аллостерических, диссоциативных и адсорбционных ферментных систем позволяет количественно охарактеризовать их регуляторные возможности и описать в терминах констант, представляющих собой константы равновесия между альтернативными формами фермента (формы, различающиеся по конформационному состоянию; олигомерные формы; свободная и адсорбированные формы), константы скорости перехода одной формы фермента в другую и каталитические параметры отдельных форм фермента.

Область биофизической химии, касающаяся исследования физико-химических механизмов регуляции активности ферментов, стала интенсивно развиваться в начале 60-х годов благодаря пионерским работам Моно с соавторами [1, 2], которые сформулировали представление об аллостерическом механизме регуляции ферментативной активности и предложили первую модель аллостерического фермента. Исследования этих авторов стимулировали, с одной стороны, более детальный анализ кинетики действия ферментов, обладающих субъединичной структурой, и связи особенностей кинетики действия этих ферментов с выполняемыми ими регуляторными функциями и, с другой стороны, разработку представлений о близких по кинетическим проявлениям механизмах регуляции ферментативной активности — диссоциативном и адсорбционном.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Г-1-Ф — глюкозо-1-фосфат
Г-6-Ф — глюкозо-6-фосфат
$Ф_н$ — неорганический фосфат
AMP — аденозин-5′-монофосфат
ADP — аденозин-5′-дифосфат
ATP — аденозин-5′-трифосфат
FMN — флавинмононуклеотид
NAD+ — никотинамидадениндинуклеотид
NADH — восстановленная форма NAD+
NADP — никотинамидадениндинуклеотидфосфат

6.1. АЛЛОСТЕРИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РЕГУЛЯЦИИ

Аллостерическим механизмом регуляции активности ферментов называют регуляторный механизм, в котором изменение активности фермента осуществляется вследствие изменения конформации белковой молекулы, индуцируемого связыванием метаболита-регулятора в особом (аллостерическом) центре, пространственно удаленном от активного центра. Изменение конформации молекулы фермента влечет за собой изменение каталитических характеристик активного центра. Метаболит-регулятор, модифицирующий активность фермента подобным образом, называют аллостерическим эффектором. Олигомерная молекула фермента может содержать несколько активных центров и несколько аллостерических центров для определенно-

го эффектора. В таком олигомере возможны взаимодействия не только между активным и аллостерическим центрами, но и между центрами одного вида (между активными или между аллостерическими центрами). Молекула фермента может содержать также эффекторные субстрат-связывающие центры, в которых субстрат не подвергается каталитическому превращению; субстрат, связавшийся в эффекторном центре, выступает в роли аллостерического эффектора.

6.1.1. ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЛИГАНД-СВЯЗЫВАЮЩИХ ЦЕНТРОВ В МОЛЕКУЛЕ ФЕРМЕНТА

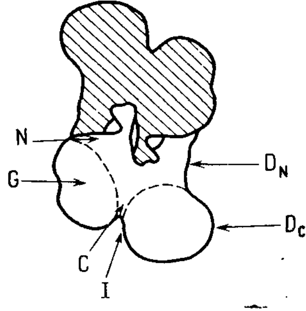
В основе идеи об аллостерическом механизме регуляции ферментативной активности лежит представление о взаимодействии пространственно-разделенных центров в молекуле фермента. Надежные данные относительно расположения центров, связывающих специфические лиганды, в молекуле белка могут быть получены методом рентгеноструктурного анализа. Достаточно хорошо изучены аллостерические свойства и локализация лиганд-связывающих центров в белковой молекуле для гликогенфосфорилазы (КФ 2.4.1.1). Этот фермент катализирует ступенчатое отщепление остатков глюкозы от нередуцирующего конца полисахаридной цепи с включением остатка фосфорной кислоты в продукт (глюкозо-1-фосфат):

$$(\alpha\text{-1,4-Глюкозид})_n + \text{Неорганический фосфат} \rightleftharpoons (\alpha\text{-1,4-Глюкозид})_{n-1} + \alpha\text{-}D\text{-Глюкозо-1-фосфат} \quad (1)$$

Образующийся глюкозо-1-фосфат вовлекается в цепь химических превращений, обеспечивающих мышцу энергией, необходимой для ее сокращения.

Активность гликогенфосфорилазы регулируется химическим путем (фосфорилирование — дефосфорилирование) и путем воздействия специфических лигандов. Фосфорилирование фермента протекает по остатку Ser-14 и катализируется киназой фосфорилазы. Обратный процесс (дефосфорилирование) также протекает ферментативным путем и катализируется фосфатазой фосфорилазы. Фосфорилированную форму фермента называют формой *a*, а дефосфорилированную — формой *b*. Фосфорилаза *b* требует присутствия AMP (аллостерический активатор) для проявления каталитической активности, и активность фермента ингибируется по аллостерическому механизму ATP, ADP и глюкозо-6-фосфатом. Следует отметить, что установленная супругами Кори [3] активация фосфорилазы AMP явилась первым примером регуляции активности фермента метаболитом, отличным по химической структуре от субстрата. Форма *a* каталитически активна и в отсутствие AMP, и ее активность не ингибируется указанными выше метаболитами. α-D-глюкоза выступает в роли ингибитора по отношению к фосфорилазе *a*.

Рис. 6.1. Структура гликогенфосфорилазы. [D_N — N-концевой домен; D_C — C-концевой домен; C — активный центр; N — активаторный нуклеотидный центр; I — ингибиторный нуклеотидный центр; G — центр запасания гликогена. Один из мономеров (верхний) заштрихован.]



Молекула гликогенфосфорилазы имеет димерную структуру и состоит из двух идентичных мономеров. Молекулярная масса мономера, рассчитанная на основании аминокислотного состава и включающая массы ацетильной группы (на N-концевом остатке серина), фосфорильной группы и пиридоксаль-5′-фосфата, составляет 97 412 [4]. Исследования гликогенфосфорилазы методом рентгеноструктурного анализа проведены Флеттериком с сотр. (форма *a*) [5, 6] и Джонсон с сотр. (форма *b*) [7, 8]. Структура фермента схематически изображена на рис. 6.1. Мономер построен из двух доменов. N-Концевой домен (от Ser-1 до Gly-480) включает фосфорилируемый остаток Ser-14, активаторный нуклеотидный центр N (аллостерический центр, в котором связывается AMP), «центр запасания гликогена» (glycogen storage site) и часть активного центра. Через этот домен осуществляется взаимодействие мономеров в молекуле фосфорилазы. AMP связывается на вершине, образованной C-концами двух α-спиральных участков (остатки 50—75 и 287—310), причем подцентр связывания остатка фосфорной кислоты нуклеотида содержит остатки аргинина. AMP может вытесняться из активаторного нуклеотидного центра ингибиторами — ATP и глюкозо-6-фосфатом. «Центр запасания гликогена» расположен на двух α-спиралях, входящих в двухслойное окружение ядра, образованного β-полосами. Центр запасания гликогена удален на 3 нм от активного центра и, по-видимому, через этот центр происходит фиксация фосфорилазы в белок-гликогеновых частицах, содержащих наряду с фосфорилазой другие ферменты метаболизма гликогена. Любопытно, что сродство сахаридов (и, вероятно, гликогена) к центру запасания гликогена в 20 раз выше их сродства к активному центру. Центр запасания гликогена можно рассматривать как эффекторный центр, поскольку связывание в нем мальтогептаозы (семичленного олигомера α-D-глюкозы) приводит к увеличению сродства субстратов (неорганического фосфата, глюкозо-1-фосфата и гликогена) в активном центре.

C-Концевой домен (от Tyr-481 до Pro-841) содержит ковалентно связанный кофактор — пиридоксаль-5′-фосфат и часть активного центра. В целом формирование активного центра C происходит с участием аминокислотных остатков, выступающих из образованных β-полосами ядер N- и C-концевых доменов. В зоне контакта N- и C-доменов расположен ингибиторный нуклеотидный центр I, который насыщается AMP при достаточно высоких концентрациях нуклеотида. Связывание AMP в этом

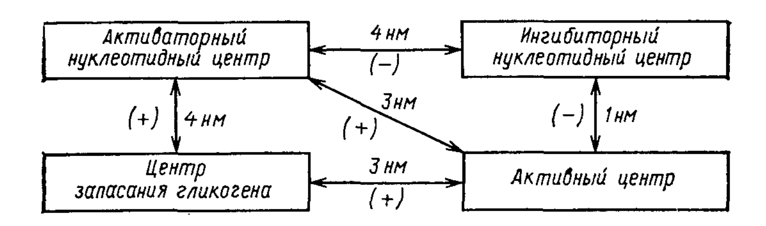


Рис. 6.2. Схема связывания и расстояния между лиганд-связывающими центрами в мономере гликогенфосфорилазы [10].

центре сопровождается снижением каталитической активности фермента. Здесь связываются пурины и пуриновые нуклеозиды и определенные гетероциклические соединения, выступающие в роли ингибиторов фосфорилазы. Гетероциклические соединения связываются в ингибиторном центре таким образом, что шестичленный циклический фрагмент пурина располагается приблизительно параллельно бензольным кольцам остатков Tyr-612 (от С-концевого домена) и Phe-285 (от N-концевого домена) [9].

Относительное расположение лиганд-связывающих центров схематически изображено на рис. 6.2. На этом же рисунке указан характер взаимодействий центров, связывающих лиганды, в мономере фосфорилазы. Знаком «плюс» обозначена ситуация, когда связывание лиганда в одном центре увеличивает сродство лиганда к другому центру, а знаком «минус» — ситуация, когда связывание лиганда в одном центре уменьшает сродство лиганда в другом центре. Важно иметь в виду, что взаимодействия между лиганд-связывающими центрами могут реализоваться в пределах не только мономера, но и димерной молекулы фермента. Это означает, что любой из центров, обозначенных на рис. 6.2, может взаимодействовать с лиганд-связывающими центрами, расположенными на соседней субъединице. Характер взаимодействий между центрами, находящимися на различных мономерах, такой же, как и в пределах мономера. Связывание активатора (AMP) приводит к повышению каталитической эффективности активного центра не только в том мономере, где связался активатор, но и в соседнем. Аналогичная картина наблюдается для ингибиторов. Связывание ингибитора приводит к снижению каталитической эффективности активного центра не только в том мономере, где связался ингибитор, но и в соседнем.

6.1.2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЛИГАНД-СВЯЗЫВАЮЩИХ ЦЕНТРОВ

Взаимодействия между одноименными центрами, располагающимися в различных субъединицах, проявляются кинетически в отклонениях от простых кинетических законов типа закона Михаэлиса — Ментен. Зависимости скорости ферментативной реакции, катализируемой гликогенфосфорилазой *b*, от концентрации AMP носят s-образный характер, обусловленный положительным кооперативным взаимодействием AMP-связывающих центров в димерной молекуле фосфорилазы (т. е. взаимодействием, характеризующимся увеличением сродства к лиганду по мере заполнения лиганд-связывающих центров в молекуле фермента). Зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата — глюкозо-1-фосфата (в присутствии ингибиторов) или от концентраций ингибиторов также носят s-образный характер, отражающий положительные кооперативные взаимодействия одноименных центров.

В качестве примера на рис. 6.3, *а* (кривая *1*) представлена полученная в работе [11] зависимость скорости ферментативной реакции v, катализируемой гликогенфосфорилазой *b* из скелетных мышц кролика, от концентрации существенно необходимого аллостерического активатора AMP. Величина v растет с увеличением концентрации AMP, однако при концентрациях AMP выше $1 \cdot 10^{-3}$ *М* наблюдается снижение скорости ферментативной реакции вследствие того, что AMP начинает связываться в ингибиторном нуклеотидном центре. Проведенный анализ показывает, что восходящая ветвь кривой зависимости v от AMP может быть описана эмпирическим уравнением (уравнением Хилла), которое широко применяют при анализе кинетики действия олигомерных ферментов:

$$v = V[\mathrm{A}]^h/([\mathrm{A}]^h_{0,5} + [\mathrm{A}]^h) \qquad (2)$$

где [A] — концентрация активатора; V — предельная скорость ферментативной реакции при $[\mathrm{A}] \to \infty$; $[\mathrm{A}]_{0,5}$ — концентрация активатора, при которой $v/V = 0{,}5$; h — коэффициент Хилла.

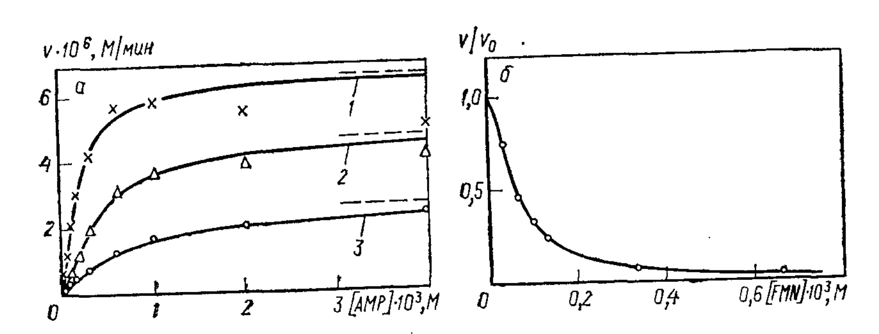


Рис. 6.3. Влияние аллостерических эффекторов на активность гликогенфосфорилазы *b* из скелетных мышц кролика (0,05 *М* глицил-глициновый буфер; pH=6,8; 30 °C) [11]:

а — зависимости скорости ферментативной реакции v от концентрации AMP при различных концентрациях FMN (*1* — 0; *2* — $4 \cdot 10^{-5}$; *3* — $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ *М*; точки — экспериментальные данные; сплошные кривые рассчитаны с помощью уравнения (2) при значениях параметров, приведенных в табл. 6.2; пунктирные линии соответствуют значениям V); *б* — зависимость относительной скорости ферментативной реакции v/v_0 от концентрации FMN ($1 \cdot 10^{-3}$ *М* AMP; сплошная кривая рассчитана с помощью уравнения (3) при $[\mathrm{I}]_{0,5} = 7 \cdot 10^{-5}$ *М* и $h = 1{,}60$).

Таблица 6.1. Параметры уравнения Хилла для активации гликогенфосфорилазы b из скелетных мышц кролика AMP в отсутствие и в присутствии FMN (0,05 М глицилглициновый буфер, pH=6,8; 30 °C) [11]

$[\mathrm{FMN}] \cdot 10^5$, M	h	$[\mathrm{A}]_{0,5} \cdot 10^4$, M	$V \cdot 10^6$, M/мин
0	1,30±0,08	1,9±0,1	6,6±0,2
1,5	1,26±0,07	3,3±0,6	5,9±0,5
4,0	1,32±0,09	4,0±0,7	4,7±0,5
12,0	1,14±0,10	7±1	2,6±0,1

Для гиперболической зависимости v от [A] коэффициент Хилла равен единице, а для s-образных кривых он превышает единицу. Для зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации AMP, представленной на рис. 6.3, *а* (кривая *1*), получены следующие значения параметров уравнения Хилла: $V = (6{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}$ M, $[\mathrm{A}]_{0,5} = (1{,}9 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-3}$ M и $h = 1{,}30 \pm 0{,}08$. В присутствии аллостерического ингибитора FMN, связывающегося в ингибиторном нуклеотидном центре, наблюдается снижение сродства фермента к AMP, проявляющееся в росте величины $[\mathrm{A}]_{0,5}$, и снижение предельной скорости ферментативной реакции (рис. 6.3, *б* и табл. 6.1). Значение коэффициента Хилла для AMP в присутствии $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ M FMN снижается до $1{,}14 \pm 0{,}10$.

Зависимость скорости ферментативной реакции, катализируемой гликогенфосфорилазой *b*, от концентрации FMN также обнаруживает отклонения от гиперболического закона. Для описания зависимостей скорости ферментативной реакции от концентрации аллостерического ингибитора обычно используют эмпирическое уравнение вида

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{1 + ([\mathrm{I}]/[\mathrm{I}]_{0,5})^h} \qquad (3)$$

где v_0 и v — скорость ферментативной реакции в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно; $[\mathrm{I}]_{0,5}$ — концентрация ингибитора, при которой $v/v_0 = 0{,}5$.

s-Образным кривым зависимости v от [I] соответствуют значения коэффициента Хилла, превышающие единицу. Для представленной на рис. 6.3, *б* зависимости скорости ферментативной реакции, катализируемой гликогенфосфорилазой *b*, от концентрации FMN при концентрации AMP, равной $1 \cdot 10^{-3}$ M, найдены следующие значения параметров уравнения Хилла: $[\mathrm{I}]_{0,5} = 6{,}2 \cdot 10^{-6}$ M и $h = 1{,}60$.

Получить достаточно полное представление о конформационных изменениях молекулы гликогенфосфорилазы, индуцируемых связыванием специфических лигандов, методом рентгеноструктурного анализа — задача непростая, поскольку лиганды-активаторы склонны вызывать разрушение кристаллов фермента. Полный спектр конформационных состояний молекулы фосфорилазы является весьма сложным. Для простоты принимается, что каждая из форм фосфорилазы (*а* и *b*) может существовать в двух конформационных состояниях, схематически изображенных на рис. 6.4. Эти состояния в соответствии с моделью аллостерического фермента, предложенной Моно, Уайменом и Шанжё [2], обозначаются как R- и T-состояния, причем допускается, что переход из одного состояния в другое происходит путем согласованного изменения конформаций обеих субъединиц в молекуле фермента. Для дефосфорилированной формы фосфорилазы преобладающим в отсутствие субстратов является каталитически неактивное состояние T. AMP и субстраты (неорганический фосфат и глюкозо-1-фосфат) смещают равновесие R⇄T в сторону образования каталитически активной формы R. Подобный эффект оказывает и фосфорилирование остатка Ser-14, катализируемое киназой фосфорилазы.

Конформационное состояние гликогенфосфорилазы *а* в комплексе с α-D-глюкозой (т. е. состояние T) изучено достаточно хорошо [6]. α-D-Глюкоза в связанном состоянии почти полностью экранируется ферментом от растворителя. Все гидроксильные группы пиранозного кольца участвуют в образовании водородных связей с боковыми группами аминокислотных остатков. Исключение составляет гидроксильная группа у

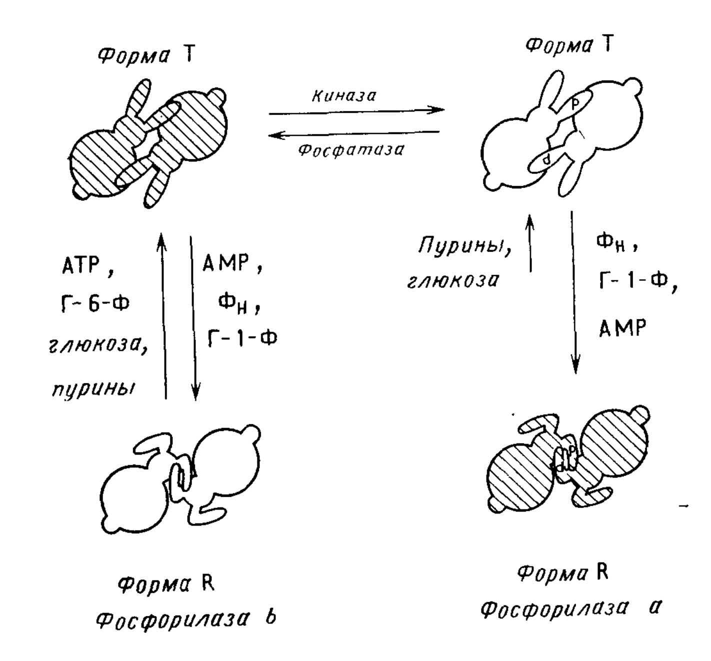


Рис. 6.4. Схема, поясняющая переходы между основными формами гликогенфосфорилазы [6]. (Заштрихованы формы, преобладающие в условиях *in vivo*.)

$C_{(1)}$-атома, т. е. в том положении, где у глюкозо-1-фосфата находится остаток фосфорной кислоты. Подцентр связывания фосфатной группы в Т-форме фермента занят гидроксильной группой остатка Asp-283. Предполагается, что этот остаток играет ключевую роль в механизме аллостерических взаимодействий, поскольку он входит в ту петлю полипептидной цепи, которая через спираль, заканчивающуюся остатком Arg-309, связывает активаторный нуклеотидный центр с участком 252—260, входящим в область контакта субъединиц. Связывание глюкозо-1-фосфата фосфорилазой *a* приводит к относительно большим конформационным изменениям, сопровождающимся частичной потерей изоморфизма по отношению к нативным кристаллам. Это обстоятельство затрудняет анализ структуры R-состояния.

Покажем, используя модель Моно, Уаймена и Шанжё [2], как индуцируемое субстратом S изменение конформации олигомерной молекулы фермента приводит к отклонениям от михаэлисовой кинетики (характеризующейся гиперболической зависимостью скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата) и появлению, в частности, s-образных зависимостей v от $[S]_0$. В этой модели принимается, что ферментный олигомер, построенный из идентичных протомеров, может находиться в двух конформационных состояниях (R и T). Предполагается, что активные центры в состояниях R и T являются эквивалентными и невзаимодействующими. Согласно Моно с соавторами взаимодействия лиганд-связывающих центров как в пределах одного протомера, так и в пределах ферментного олигомера реализуются одним путем. Они опосредуются смещением равновесия между состояниями R и T под действием специфических лигандов.

Примем для простоты, что одна из форм (форма T) не связывает субстрат. Зависимость стационарной скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата для обсуждаемого варианта модели Моно и др. имеет следующий вид:

$$v = \frac{V[S]_0/K_{mR}}{(1+[S]_0/K_{mR})\{1+K_{0,AL}/(1+[S]_0/K_{mR})^n\}} \quad (4)$$

где V — предельная скорость ферментативной реакции при $[S]_0 \to \infty$; K_{mR} — микроскопическая константа Михаэлиса для формы R; $K_{0,AL}$ — константа равновесия между состояниями R и T в отсутствие субстрата («аллостерическая» константа; $K_{0,AL} = [T]/[R]$); n — число активных центров в ферментном олигомере.

Рассчитанные при помощи этого выражения зависимости относительной скорости ферментативной реакции v/V от безразмерной концентрации субстрата $[S]_0/K_{mR}$ представлены на рис. 6.5 (значение n принято равным 4). При достаточно низких значениях $K_{0,AL}$ ($K_{0,AL} \to 0$; кривая *1*) фермент практически полностью находится в состоянии R и зависимость v от $[S]_0$ является гиперболической:

$$v = V[S]_0/K_{mR}/(1+[S]_0/K_{mR}) \quad (5)$$

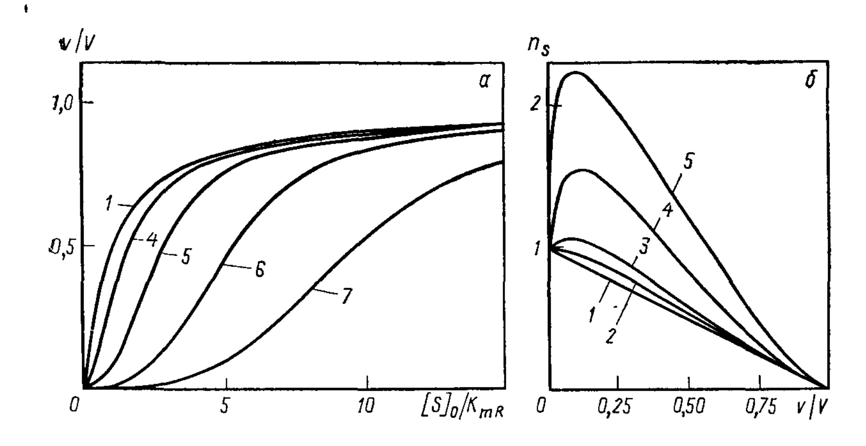


Рис. 6.5. Теоретические зависимости относительной скорости ферментативной реакции v/V от безразмерной концентрации субстрата $[S]_0/K_{mR}$ (*а*) и зависимости порядка скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата n_S от v/V (*б*) при следующих значениях $K_{0,AL}$:
1 — $K_{0,AL} \to 0$; *2* — 1/3; *3* — 1; *4* — 10; *5* — 10^2; *6* — 10^3; *7* — 10^4.

При сопоставимых количествах форм R и T зависимости v от $[S]_0$ отклоняются от гиперболического закона, причем при $K_{0,AL} > 1/3$ зависимости v от $[S]_0$ становятся s-образными, т. е. имеют точку перегиба (кривые *4*—*7*). Причиной появления s-образности является смещение равновесия $R \rightleftarrows T$ в сторону образования активной формы (R) под действием субстрата; кажущаяся константа равновесия уменьшается с ростом концентрации субстрата: $K_{AL} = K_{0,AL}/(1+[S]_0/K_{mR})^n$. (Количественный анализ кинетики действия гликогенфосфорилазы в рамках модели Моно и др. проведен в [12—15].)

В модели Моно, Уаймена и Шанжё действие аллостерического эффектора на активность фермента объясняется его влиянием на положение равновесия $R \rightleftarrows T$. Эффектор, смещающий это равновесие в сторону образования более активной формы, выступает в роли активатора, а эффектор, смещающий равновесие $R \rightleftarrows T$ в сторону образования менее активной формы, — в роли ингибитора. При определенных значениях параметров модели зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации аллостерического активатора или аллостерического ингибитора приобретают s-образный характер.

Обсудим вопрос о том, какова физиологическая важность s-образного характера кривых зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата или метаболита-регулятора. Метаболиты-регуляторы выполняют в организме двоякую функцию. С одной стороны, они являются промежуточными соединениями определенных метаболических путей, а с другой — выступают в роли специфических регуляторов ключе-

вых ферментов, которые могут входить и в другие метаболические пути. На первый взгляд одновременное выполнение обеих функций метаболитом-регулятором невозможно, поскольку для обеспечения ключевого фермента информацией необходимы большие изменения концентрации метаболита, а это может привести к нарушению координации процессов метаболизма вследствие, например, ингибирования избытком субстрата или продуктом или из-за инициирования побочных реакций. Действительно, если взаимодействие фермента и метаболита-регулятора описывается гиперболической функцией, то для изменения степени насыщения фермента метаболитом от 0,1 до 0,9 необходимо увеличить концентрацию метаболита в 81 раз. В то же время, если функция насыщения фермента метаболитом-регулятором является s-образной, то для изменения степени насыщения в тех же пределах требуется меньший интервал концентраций метаболита. Например, при s-образности с коэффициентом Хилла, равным 2, изменение степени насыщения от 0,1 до 0,9 достигается увеличением концентрации метаболита в 9 раз, а при $h=4$ — в 3 раза. Таким образом, физиологическая важность s-образного характера кривых зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации метаболита-регулятора состоит в том, чтобы уменьшить интервал концентраций метаболита, необходимый для существенного изменения активности ключевого фермента или, иными словами, повысить чувствительность скорости ферментативной реакции к варьированию концентрации метаболита.

6.1.3. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СКОРОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ РЕАКЦИИ К ВАРЬИРОВАНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ СУБСТРАТА

Следует отметить, что s-образный характер зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации метаболита-регулятора F является лишь предпосылкой для реализации высокой чувствительности скорости ферментативной реакции к варьированию концентрации метаболита. Реальная чувствительность v к варьированию [F] зависит от того, какова степень насыщения фермента метаболитом. Очевидно, что при степенях насыщения, близких к единице, скорость ферментативной реакции вообще становится нечувствительной к изменению концентрации метаболита. Важно поэтому ввести количественный критерий, который может быть использован как мера чувствительности v к варьированию [F]. Лучше всего для этой цели подходит, на наш взгляд, порядок скорости ферментативной реакции по концентрации метаболита-регулятора. В случае кривых зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата порядок скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата n_S рассчитывают по наклону касательной, проведенной в определенной точке к кривой, представленной в логарифмических координатах:

$$n_S = \frac{d \ln v}{d \ln [S]_0} = \frac{[S]_0}{v} \cdot \frac{dv}{d [S]_0} \quad (6)$$

В ферментативной кинетике n_S является переменной величиной, зависящей от концентрации субстрата. Если зависимость v от $[S]_0$ подчиняется уравнению Михаэлиса — Ментен, то зависимость порядка скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата от $[S]_0$ (или от величины относительной скорости ферментативной реакции v/V) имеет следующий вид:

$$n_S = \frac{1}{1 + [S]_0/K_m} = 1 - \frac{v}{V} \quad (7)$$

Рис. 6.6 (прямая *1*) демонстрирует зависимость n_S от v/V. Величина n_S линейно снижается от 1 до нуля с ростом отношения v/V. Построение профиля зависимости n_S от v/V для конкретной зависимости v от $[S]_0$ позволяет не только выявить наличие отклонений от гиперболического закона, но и охарактеризовать эти отклонения с точки зрения изменения чувствительности скорости ферментативной реакции к варьированию концентрации субстрата. Если значения порядка скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата превышают значения n_S, рассчитанные при помощи формулы (7), то можно говорить о более высокой чувствительности скорости ферментативной реакции к варьированию концентрации субстрата по сравнению с чувствительностью, соответствующей гиперболическому закону (кривые *2* и *3*). При этом s-образным кривым зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата соответствуют зависимости n_S от v/V, проходящие через максимум. Если значения порядка скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата ниже значений n_S, рассчитанных при помощи формулы (7), то можно говорить о меньшей чувствительности скорости ферментативной реакции к варьированию концентрации субстрата по срав-

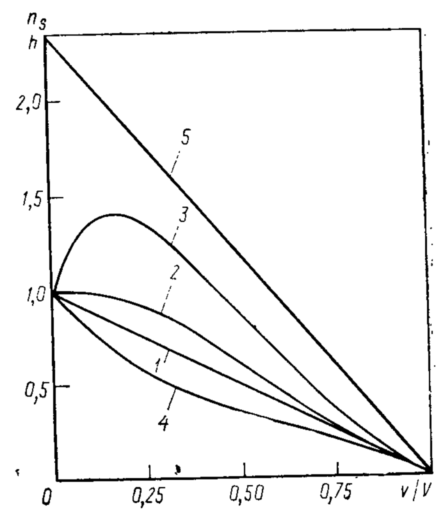


Рис. 6.6. График зависимости порядка скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата n_S от относительной скорости ферментативной реакции v/V, используемый для характеристики чувствительности скорости ферментативной реакции к варьированию концентрации субстрата.

нению с чувствительностью, присущей михаэлисовой кинетике (кривая *4*). Кривые зависимости v от $[S]_0$, соответствующие подобному типу чувствительности, характеризуются затяжным характером выхода скорости ферментативной реакции на предельное значение, достигаемое при насыщающих концентрациях субстрата.

Для описания зависимостей скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата, обнаруживающих отклонения от гиперболического закона, часто используют эмпирическое уравнение вида (2). Значения коэффициента Хилла h, превышающие единицу, соответствуют повышенной, а значения h, меньшие единицы, — пониженной чувствительности величины v к варьированию $[S]_0$ по сравнению с чувствительностью, характерной для гиперболической зависимости. Выражение для порядка скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата при соблюдении уравнения Хилла принимает следующий вид:

$$n_S = h[1 - (v/V)] \quad (8)$$

Величина n_S в этом случае линейно снижается с ростом отношения v/V, как и при гиперболическом законе, однако при $v/V \to 0$ она равна не единице, а h (прямая *5* на рис. 6.6).

Порядок скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата был использован для характеристики кинетических аномалий, наблюдаемых для олигомерных ферментов, впервые в работе [16].

Вернемся к обсуждению формы кривых зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата для варианта аллостерической модели Моно и др., в которой форма T не связывает субстрат. Порядок скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата может быть рассчитан в этом случае при помощи следующей формулы:

$$n_S = \frac{1 + \dfrac{(1 + n[S]_0/K_{mR})\, K_{0,AL}}{(1 + [S]_0/K_{mR})^n}}{(1 + [S]_0/K_{mR})\left[1 + \dfrac{K_{0,AL}}{(1 + [S]_0/K_{mR})^n}\right]} \quad (9)$$

Рассчитанные по этой формуле зависимости n_S от v/V для различных значений параметра $K_{0,AL}$ представлены на рис. 6.5, *б*.

С увеличением величины $K_{0,AL}$ превышение значений n_S по сравнению с значениями n_S, соответствующими гиперболической зависимости v от $[S]_0$, становится все более отчетливым. При $K_{0,AL} > 1/3$ зависимости n_S от v/V проходят через максимум. Максимальное значение n_S при $K_{0,AL} \to \infty$ стремится к n (т. е. к 4 в обсуждаемом частном случае).

Кинетическое поведение аллостерической ферментной системы $R \rightleftarrows T$ зависит от соотношения между скоростью протекания

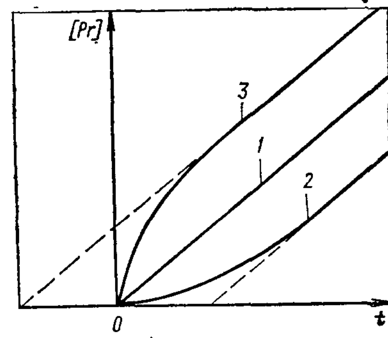


Рис. 6.7. Отклонения от стационарного накопления продукта ферментативной реакции во времени для аллостерических ферментных систем:

1 — стационарный процесс; *2* — кривая с лаг-периодом; *3* — кривая с начальным всплеском.

ферментативного процесса и скоростью установления равновесия между конформационными состояниями фермента. При сопоставимых скоростях этих процессов кривые накопления продукта ферментативной реакции Pr от времени t должны обнаруживать отклонения от линейной зависимости, характерной для стационарного протекания ферментативного процесса [17]. Если субстрат смещает равновесие $R \rightleftarrows T$ в сторону образования более активной формы фермента, то на кривых зависимости [Pr] от t должен обнаруживаться лаг-период. В том случае, когда субстрат или присутствующие в реакционной смеси эффекторы смещают равновесие $R \rightleftarrows T$ в сторону образования менее активной формы фермента, на кривых зависимости [Pr] от t должен обнаруживаться начальный всплеск (рис. 6.7).

Наряду с моделью Моно, Уаймена и Шанжё предложен ряд других моделей аллостерического фермента, которые отличаются от указанной модели допущениями о числе возможных конформационных состояний, о степени согласованности конформационных изменений мономеров в ферментном олигомере и об относительном сродстве отдельных конформационных состояний к различным аллостерическим лигандам (см. [18]). Выбор модели аллостерических взаимодействий требует использования наряду с данными ферментативной кинетики результатов исследования конформационных изменений молекулы фермента, индуцируемых аллостерическими лигандами.

6.2. ДИССОЦИАТИВНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕГУЛЯЦИИ

Для ферментов, обладающих субъединичной структурой, в определенных условиях наблюдается обратимый распад белковых олигомеров на субъединицы. Известны также случаи, когда ферменты проявляют склонность к ассоциации с образованием ассоциатов большого размера. Изменение олигомерного состояния ферментов обеспечивает дополнительные возможности регуляции ферментативной активности, поскольку олигомерные формы фермента различаются, как правило, по каталитическим характеристикам.

6.2.1. ТИПЫ СТРУКТУР, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ АССОЦИАЦИИ БЕЛКОВЫХ МОЛЕКУЛ

Прежде всего, будем различать диссоциирующие ферментные системы, в которых ассоциация белковых субъединиц ведет к образованию «замкнутых» олигомерных структур, и системы, в которых ассоциация молекул фермента сопровождается образованием ассоциатов неограниченной длины. Изологическая ассоциация (т. е. ассоциация, элементарной стадией которой является взаимодействие двух идентичных центров ассоциации, расположенных на белковых субъединицах) дает только замкнутые структуры (рис. 6.8, *а*).

Гетерологическая ассоциация* (т. е. ассоциация, элементарной стадией которой является взаимодействие двух разнородных центров ассоциации) может привести к образованию ассоциатов неограниченной длины (рис. 6.8, *б*). В качестве примеров диссоциирующей ферментной системы, в которой образующийся олигомер имеет замкнутую структуру, укажем на NADP-зависимую изоцитратдегидрогеназу (КФ 1.1.1.42) из сердца свиньи (система типа мономер⇄димер с молекулярной массой 115 000) [19] и гликогенфосфорилазу из скелетных мышц кролика (система типа димер⇄тетрамер с молекулярной

* Понятие об «изологическом» и «гетерологическом» типах ассоциации белковых субъединиц введено Моно с соавторами [2].

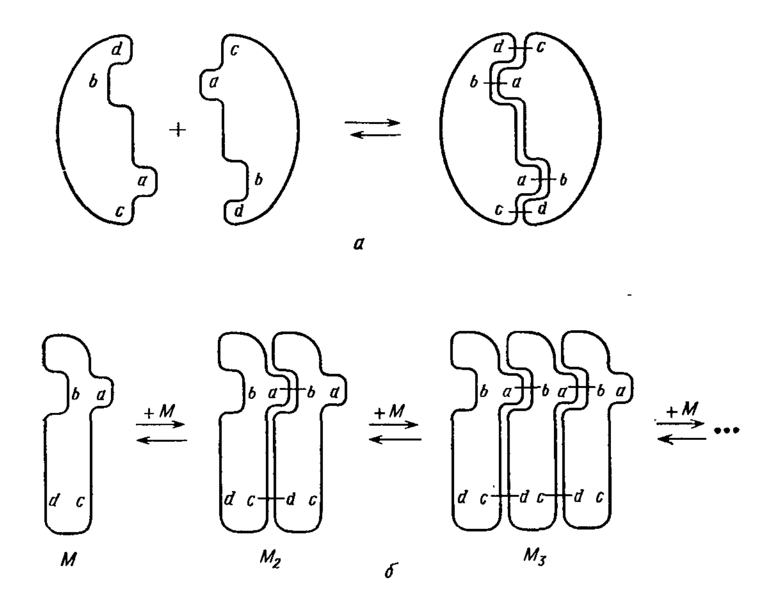


Рис. 6.8. Схемы изологической (с образованием замкнутой димерной структуры) (*а*) и гетерологической (с образованием ассоциатов неограниченной длины) (*б*) ассоциаций идентичных мономеров.

массой 380 000) [20]. Примером диссоциирующей ферментной системы, в которой ассоциация молекул фермента сопровождается образованием ассоциатов неограниченной длины, может служить глутаматдегидрогеназа (КФ 1.4.1.3) из печени быка. Молекула фермента, выступающая как «мономерная единица» в равновесии $M \rightleftarrows M_2 \rightleftarrows M_3 \rightleftarrows \ldots$, представляет собой гексамер с молекулярной массой 312 000 [21, 22]. Подобный тип ассоциации наблюдается и для лизоцима (КФ 3.2.1.17; молекулярная масса 14 400) [23].

Ассоциация мономеров с образованием замкнутой структуры и линейная ассоциация мономеров, изображенные на рис. 6.8, сходны в том отношении, что при ассоциации мономеров возникают контакты одного типа и, следовательно, процесс ассоциации в обоих случаях описывается одной константой ассоциации. Иначе говоря, в случае линейной ассоциации константы ассоциации $M_i + M_j \rightleftarrows M_{i+j}$ ($K = [M_{i+j}]/[M_i][M_j]$) идентичны. Для глутаматдегидрогеназы в 0,2 *М* фосфатном буфере, pH=7,2, при 15 °С значение *K* составляет $3{,}3 \cdot 10^5\ M^{-1}$ [22], а для лизоцима в диэтилбарбитуратном буфере, pH=8,0 (ионная сила $\mu = 0{,}15$) при 15 °С—$4{,}6 \cdot 10^2\ M^{-1}$ [23].

Для ряда ферментов ассоциация протекает более сложным путем. В случае, например, глицеральдегидфосфатдегидрогеназы (КФ 1.2.1.12) из скелетных мышц кролика тетрамерная молекула фермента (мол. масса 144 000) обратимо распадается на димеры и далее на мономеры, т. е. равновесие между олигомерными формами фермента можно представить как равновесие вида мономер⇄димер⇄тетрамер [24, 25]. Для описания подобного равновесия требуются две константы ассоциации (по одной константе ассоциации соответственно для равновесия мономер⇄димер и для равновесия димер⇄тетрамер), поскольку область контакта между мономерами не идентична области контакта между димерами.

6.2.2. АКТИВНОСТЬ ОЛИГОМЕРНЫХ ФОРМ ФЕРМЕНТОВ

При изучении каталитической активности диссоциирующих ферментных систем часто обнаруживается, что удельная ферментативная активность (т. е. скорость ферментативной реакции, деленная на концентрацию фермента) не остается постоянной при варьировании концентрации фермента. Это связано с тем, что олигомерные формы фермента различаются по своим каталитическим характеристикам. Для ряда диссоциирующих ферментных систем удельная ферментативная активность *a* увеличивается с ростом концентрации фермента $[E]_0$. Подобный характер зависимости *a* от $[E]_0$ означает, что ферментный олигомер обладает более высокой каталитической активностью, чем продукты его диссоциации. Отсутствие ферментативной активности у субъединиц, образующихся при диссоциации фер-

ментного олигомера, может быть связано, например, с тем, что активные центры в ферментном олигомере возникают в зоне контакта субъединиц с участием аминокислотных остатков, принадлежащих различным субъединицам. Примером диссоциирующих ферментных систем подобного типа может служить NADP-зависимая изоцитратдегидрогеназа из сердца свиньи, которая представляет собой систему типа неактивный мономер⇄активный димер (рис. 6.9, *а*) [19]. Известны диссоциирующие ферментные системы, в которых удельная ферментативная активность снижается с ростом концентрации фермента вследствие образования ассоциатов, обладающих меньшей активностью, чем исходные молекулы фермента. Такая картина наблюдается, например, для гликогенфосфорилазы из скелетных мышц кролика, представляющей собой систему типа активный димер⇄неактивный тетрамер [26]. Отсутствие каталитической активности у тетрамерной формы фосфорилазы объясняется тем, что в тетрамере активные центры становятся стерически недоступными для высокомолекулярного субстрата — гликогена.

В тех случаях, когда ферментный олигомер Р способен обратимо диссоциировать на две идентичные «половинки» (Р⇄2р), удельная ферментативная активность *а* складывается из двух слагаемых, каждое из которых представляет собой произведение удельной ферментативной активности соответствующей олигомерной формы на ее массовую долю [18, с. 131]:

$$a = a_1 \frac{[p]}{[E]_0} + a_2 \frac{2P}{[E]_0} = a_1 + (a_2 - a_1)\frac{\sqrt{1+8K[E]_0} - 1}{\sqrt{1+8K[E]_0} + 1} =$$

$$= a_2 + \frac{2(a_1 - a_2)}{1 + \sqrt{1+8K[E]_0}} \qquad (10)$$

где $[E]_0$ — общая молярная концентрация фермента в расчете на форму р; a_1 и a_2 — удельные ферментативные активности форм р и Р соответственно; *K* — константа ассоциации для равновесия 2р⇄Р ($K = [P]/[p]^2$).

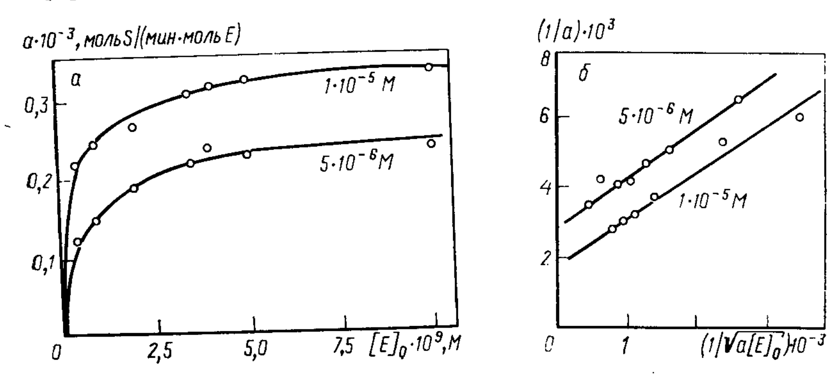


Рис. 6.9. Зависимость удельной ферментативной активности *а* NADP-зависимой изоцитратдегидрогеназы из сердца свиньи от концентрации фермента, рассчитанной на мономер [19] ($1\cdot10^{-4}$ *M* NADP; pH=7,4; 25 °С; на кривых — концентрация DL-изоцитрата) (*а*) и линейная анаморфоза (*б*).

Если олигомерная форма р каталитически неактивна, то выражение для *а* приобретает более простой вид

$$a = a_2(\sqrt{1+8K[E]_0} - 1)/(\sqrt{1+8K[E]_0} + 1) \qquad (11)$$

Для определения параметров a_2 и *K* может быть использована линейная анаморфоза следующего вида:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_2} + \frac{1}{\sqrt{2Ka_2}}\cdot\frac{1}{\sqrt{a[E]_0}} \qquad (12)$$

Линейный характер зависимостей $1/a$ от $1/\sqrt{a[E]_0}$ в случае NADP-зависимой изоцитратдегидрогеназы (рис. 6.9, *б*) указывает на то, что данный фермент представляет собой диссоциирующую ферментную систему типа 2р⇄Р, в которой форма р каталитически неактивна ($a_1 = 0$).

При ассоциации активной формы р в неактивную форму Р ($a_2 = 0$) зависимость *а* от $[E]_0$ выражается следующим образом:

$$a = 2a_1/(1 + \sqrt{1+8K[E]_0}) \qquad (13)$$

В этом случае для нахождения параметров a_1 и *K* может быть использована линейная анаморфоза

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_1} + \frac{2K}{a_1^2}a[E]_0 \qquad (14)$$

Анаморфоза подобного рода была использована, например, в работе [26] при анализе зависимости *а* от $[E]_0$ для гликогенфосфорилазы.

Для некоторых ферментов, представленных взаимопревращающимися олигомерными формами, удельная ферментативная активность проходит через максимум с ростом концентрации фермента. Такая картина наблюдается, например, для 6-фосфофруктокиназы (КФ 2.7.1.11) из эритроцитов человека [27]. Для объяснения кривых зависимости *а* от $[E]_0$, проходящих через максимум, привлекают модели, в которых полной каталитической активностью обладают олигомерные формы фермента оптимального размера, а более мелкие и более крупные олигомерные формы неактивны (или малоактивны).

Следует отметить, что из характера зависимости удельной ферментативной активности от концентрации фермента нельзя сделать однозначный вывод о типе ассоциации белковых молекул. Например, выражение для удельной ферментативной активности вида (13) выполняется не только для ассоциирующей ферментной системы типа 2р⇄Р с неактивной формой Р, но и для линейной ассоциирующей ферментной системы $M \rightleftarrows M_2 \rightleftarrows M_3 \rightleftarrows \ldots$, в которой у мономера, имеющего два соседа, активные центры стерически экранированы. Для решения вопроса о типе диссоциации — ассоциации фермента должны привле-

каться физические методы измерения молекулярной массы белков (седиментация, светорассеяние, гель-фильтрация и др.). Важную информацию об олигомерном состоянии фермента в условиях определения ферментативной активности и о наличии каталитической активности у тех или иных олигомерных форм фермента дает метод седиментации активного фермента [28, 29, 30].

6.2.3. СКОРОСТЬ УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ОЛИГОМЕРНЫМИ ФОРМАМИ ФЕРМЕНТОВ

Если речь идет о диссоциирующих белковых системах, где белок выполняет каталитическую функцию (т. е. является ферментом), важной характеристикой таких систем является соотношение между скоростью установления равновесия между олигомерными формами фермента и скоростью протекания ферментативной реакции. Для быстро ассоциирующих ферментных систем (т. е. систем, в которых скорость установления равновесия между олигомерными формами высока в сравнении со скоростью протекания ферментативной реакции) удельная ферментативная активность, измеряемая при инициировании реакции ферментом, зависит только от конечной концентрации фермента в реакционной смеси и не зависит от концентрации фермента в исходном растворе. Константа ассоциации, рассчитанная из зависимости удельной ферментативной активности от концентрации фермента, соответствует условиям определения ферментативной активности.

Смещение равновесия между олигомерными формами фермента под действием субстрата в быстро ассоциирующих ферментных системах приводит к отклонениям от простых кинетических закономерностей типа закона Михаэлиса — Ментен. Покажем это на примере диссоциирующей ферментной системы типа 2p⇄P (где P — ферментный олигомер, обратимо диссоциирующий на две идентичные «половинки»). Допустим, что активные центры в олигомерных формах p и P являются эквивалентными и невзаимодействующими. В таком случае зависимости удельной ферментативной активности от концентрации субстрата для форм p и P являются гиперболическими:

$$a_1 = \frac{k'_{\text{кат}}[S]_0/K_m'}{1+[S]_0/K_m'} \quad \text{и} \quad a_2 = \frac{k''_{\text{кат}}[S]_0/K_m''}{1+[S]_0/K_m''} \tag{15}$$

где $k'_{\text{кат}}$ и $k''_{\text{кат}}$ — константы скорости каталитического распада фермент-субстратного комплекса для форм p и P соответственно; K'_m и K''_m — микроскопические константы Михаэлиса для форм p и P соответственно.

Кажущаяся константа ассоциации для равновесия 2p⇄P является функцией концентрации субстрата [18, с. 141]:

$$K = K_0\left(\frac{1+[S]_0/K_m''}{1+[S]_0/K_m'}\right)^n \tag{16}$$

где K_0 — константа ассоциации в отсутствие субстрата; n — число активных центров в олигомерной форме P (предполагается, что в форме p число активных центров равно $n/2$).

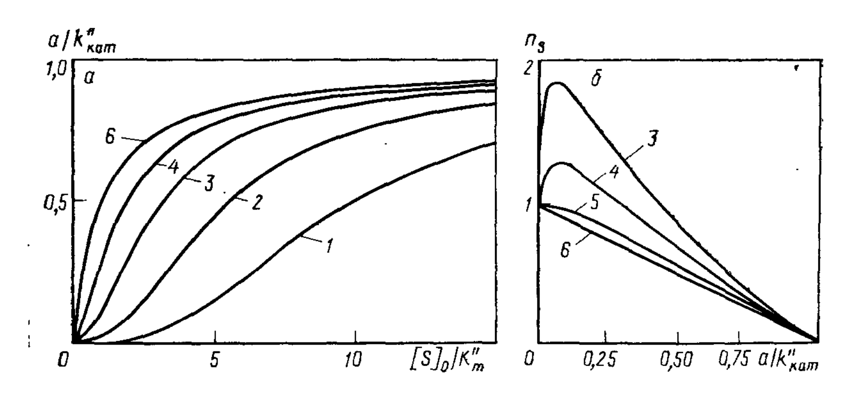


Рис. 6.10. Зависимости относительной удельной ферментативной активности от безразмерной концентрации субстрата (*а*) и порядка скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата n_S от величины $a/k''_{\text{кат}}$ при разных начальных концентрациях фермента $K_0[E]_0$ (*б*):
1 — 10^{-4}; *2* — 10^{-3}; *3* — 10^{-2}; *4* — 10^{-1}; *5* — 1,875; *6* — $K_0[E]_0 \to \infty$.

Подставляя формулы (15) и (16) в уравнение (10), получаем выражение, позволяющее построить зависимость удельной ферментативной активности от концентрации субстрата для обсуждаемой диссоциирующей ферментной системы. Рассчитанные подобным образом зависимости a от $[S]_0$ для диссоциирующей ферментной системы 2p⇄P, в которой форма p не связывает субстрат, представлены на рис. 6.10, *а* (значение n принято равным 4). Важно обратить внимание на то, что форма кривых зависимости a от $[S]_0$ изменяется при варьировании концентрации фермента. При $K_0[E]_0 \to \infty$ весь фермент находится в форме P и зависимость a от $[S]_0$ является гиперболической (кривая *6*). При $K_0[E]_0 < 1{,}875$ зависимости a от $[S]_0$ становятся s-образными (кривые *1—4*). Причиной s-образности является смещение равновесия 2p⇄P в сторону образования активной формы P под действием субстрата (кажущаяся константа ассоциации K увеличивается с ростом концентрации субстрата).

Характеристикой формы кривых зависимости удельной ферментативной активности от концентрации субстрата могут служить графики зависимости порядка скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата от относительной удельной ферментативной активности ($a/k''_{\text{кат}}$). Для обсуждаемой диссоциирующей ферментной системы 2p⇄P, в которой форма p не связывает субстрат, порядок скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата n_S может быть рассчитан при помощи следующей формулы:

$$n_S = \frac{1}{(1+[S]_0/K_m'')}\left[1+\frac{n[S]_0/K_m''}{\sqrt{1+K_0[E]_0(1+[S]_0/K_m'')^n}}\right] \tag{17}$$

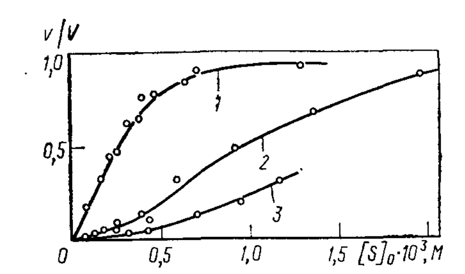


Рис. 6.11. **Зависимости относительной скорости ферментативной реакции, катализируемой глицеральдегидфосфатдегидрогеназой из скелетных мышц кролика, от концентрации субстрата — D-глицеральдегид-3-фосфата (0,05 *М* Трис-HCl буфер; pH=7,5; 25 °С) [25] при разных концентрациях фермента:**

1 — $3\cdot10^{-8}$; *2* — $3\cdot10^{-7}$; *3* — $3\cdot10^{-6}$ *М*.

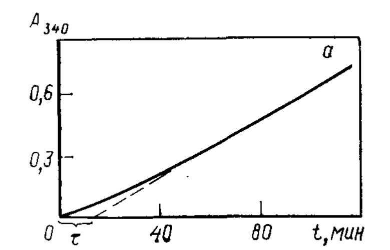
При $K_0[E]_0 \to \infty$ величина n_S линейно снижается с ростом удельной ферментативной активности, что соответствует гиперболической зависимости a от $[S]_0$ (прямая *6* на рис. 6.10, *б*). Для кривых зависимости a от $[S]_0$, рассчитанных в условиях сосуществования олигомерных форм р и Р, значения n_S превышают расчетные значения, соответствующие гиперболической зависимости (кривые *3—5*). Иными словами, отклонения от закона Михаэлиса — Ментен таковы, что скорость ферментативной реакции становится более чувствительной к варьированию концентрации субстрата. При $K_0[E]_0 < 1{,}875$ зависимости n_S от $a/k''_{кат}$ проходят через максимум. Максимальное значение n_S при уменьшении концентрации фермента стремится к n (т. е. к 4 в обсуждаемом случае).

В диссоциирующей ферментной системе типа $2p \rightleftarrows P$, в которой форма Р не связывает субстрат, также возможны существенные отклонения от закона Михаэлиса — Ментен, проявляющиеся, в частности, в появлении s-образности кривых зависимости v от $[S]_0$. В качестве примера на рис. 6.11 приведены зависимости скорости ферментативной реакции, катализируемой глицеральдегидфосфатдегидрогеназой из скелетных мышц кролика, от концентрации субстрата (D-глицеральдегид-3-фосфата), полученные при различных начальных концентрациях фермента [25]. При достаточно высоких значениях $[E]_0$ зависимости v от $[S]_0$ приобретают s-образный характер вследствие распада неактивных тетрамеров на активные димеры (и мономеры) под действием субстрата.

Для диссоциирующих ферментных систем, в которых скорость установления равновесия между олигомерными формами фермента сравнима со скоростью протекания ферментативной реакции, кривые накопления продукта реакции во времени (при инициировании реакции ферментом) нелинейны вследствие изменения соотношения между олигомерными формами фермента. Если в условиях определения ферментативной активности происходит смещение равновесия между олигомерными формами фермента в сторону образования более активной формы, то на кинетических кривых наблюдается лаг-период. Если смещение равновесия происходит в сторону образования менее активной формы, то на кинетических кривых наблюдается начальный всплеск. Длительность лаг-периода или начального всплеска зависит от концентрации фермента [18, с. 204]. В качестве примера на рис. 6.12, *а* показана кинетическая кривая с лаг-периодом для гомосериндегидрогеназы (КФ 1.1.1.3) II из проростков кукурузы [31]. Длительность лаг-периода τ снижается с увеличением концентрации фермента, причем зависимость $\lg\tau$ от $\lg[E]_0$ представляет собой прямую с наклоном, равным —1 (рис. 6.12, *б*). Теоретический анализ, проведенный в работе [32], показывает, что такая ситуация должна наблюдаться в том случае, когда в условиях определения ферментативной активности два неактивных протомера ассоциируют в активную форму фермента.

Для медленно диссоциирующих ферментных систем (т. е. для систем, в которых скорость установления равновесия между олигомерными формами фермента очень мала по сравнению со скоростью протекания ферментативной реакции) удельная ферментативная активность изменяется при варьировании концентрации фермента в исходном растворе (при инициировании реакции ферментом). Константа ассоциации, рассчитанная из зависимости удельной ферментативной активности от концентрации фермента, соответствует условиям хранения фермента. Экспериментальная зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата (или эффектора) представляет собой суперпозицию соответствующих зависимостей, характеризующих отдельные олигомерные формы. Форма кривой зависимости v от $[S]_0$ изменяется при варьировании концентрации фермента в исходном растворе [33].

Для многоступенчатых диссоциирующих ферментных систем возможна ситуация, когда скорость установления равновесия между олигомерными формами фермента на одних ступенях высока, а на других низка по сравнению со скоростью ферментативной реакции. При инициировании реакции ферментом удельная ферментативная активность (а также форма кривых зависимости v от $[S]_0$) изменяется при варьировании концентрации фермента как в реакционной смеси, так и в исходном растворе. Подобная картина наблюдается, например, для α-кетоглутаратдегидрогеназы из грудной мышцы голубя [34].



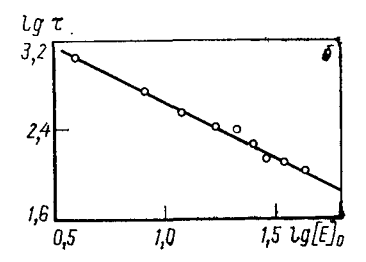


Рис. 6.12. Кинетика действия гомосериндегидрогеназы II из проростков кукурузы (0,02 *М* L-гомосерин; $6{,}7\cdot10^{-3}$ *М* NAD; $7{,}5\cdot10^{-4}$ *М* L-треонин; pH=9,0; 25 °С) [33].

6.2.4. РАЗНЫЕ ВИДЫ АССОЦИАЦИИ ФЕРМЕНТОВ

В предыдущих разделах обсуждалась ассоциация белковых субъединиц, ведущая к образованию наделенного ферментными функциями олигомера, и ассоциация молекул фермента с образованием ассоциатов большего размера, чем исходные молекулы. Этот тип ассоциации, в которую вовлекаются идентичные частицы, называют самоассоциацией. Самоассоциация, сопровождающаяся образованием олигомерных форм фермента, отличающихся по своим каталитическим характеристикам и по сродству к клеточным метаболитам от исходных мономеров, обеспечивает возможность регулирования активности фермента и, следовательно, скорости катализируемой им стадии метаболического пути клеточными метаболитами (диссоциативный механизм регуляции ферментативной активности).

Для выяснения регуляторных возможностей определенной диссоциирующей ферментной системы необходимы, с одной стороны, постановка экспериментов по установлению типа ассоциации — диссоциации фермента (с привлечением физических методов), а с другой — определение кинетических параметров, характеризующих отдельные олигомерные формы фермента. Для решения задачи, связанной с нахождением кинетических характеристик индивидуальных олигомерных ферментных форм, могут быть применены подходы, разработанные Кургановым [18, с. 155]. Анализ кинетического поведения диссоциирующих ферментных систем следует начинать с построения зависимостей удельной ферментативной активности от концентрации фермента, полученных при различных фиксированных значениях концентрации субстрата (или эффектора). Зависимости a от $[E]_0$ имеют более простой вид, чем зависимости a от $[S]_0$. Например, для диссоциирующей ферментной системы типа $2p \rightleftarrows P$ зависимость a от $[E]_0$ определяется тремя параметрами (a_1, a_2 и K). В то же время зависимость a от $[S]_0$ определяется шестью параметрами (n, K_0, K'_m, K''_m, $k'_{кат}$ $k''_{кат}$). При наличии взаимодействий между активными центрами в олигомерных формах фермента (или при наличии в системе эффекторов) число параметров, определяющих форму зависимости a от $[S]_0$, будет еще больше. При известном типе диссоциации — ассоциации фермента анализ зависимости a от $[E]_0$ позволяет определить удельные ферментативные активности олигомерных форм фермента и константу ассоциации.

Если такой анализ проведен для зависимостей a от $[E]_0$, полученных при различных фиксированных значениях концентраций субстрата (или эффектора), то исследователь получает возможность построить зависимости удельных ферментативных активностей олигомерных форм фермента и кажущейся константы ассоциации от концентрации субстрата (или эффектора). Из этих вторичных графиков можно рассчитать кинетические параметры, характеризующие индивидуальные олигомерные формы фермента, и константу ассоциации в отсутствие лигандов. Заметим, что параметр n (число центров, связывающих специфический лиганд, в ферментном олигомере) может быть найден независимым путем, а именно из данных по связыванию лиганда белком.

Более сложным типом ассоциации ферментов является образование комплексов ферментов, катализирующих последовательные стадии метаболического пути. Примером такой мультиферментной системы может служить дрожжевая синтетаза жирных кислот, катализирующая синтез длинноцепочечных жирных кислот из ацетил-СоА и малонил-СоА с участием NADPH.

Объединение нескольких ферментов, участвующих в общем метаболическом пути, биологически выгодно, поскольку при этом сокращается время, необходимое для диффузии промежуточных продуктов метаболического пути к активным центрам соответствующих ферментов. Особую важность имеет то обстоятельство, что протекание многостадийного метаболического процесса с участием мультиферментного комплекса без высвобождения промежуточных продуктов за пределы комплекса обусловливает пространственную изолированность данного метаболического пути от других метаболических процессов, которые могут конкурировать в клетке с обсуждаемым путем [35, 36].

6.3. АДСОРБЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ РЕГУЛЯЦИИ

Одним из существенных факторов, определяющих скорость протекания метаболических процессов, является взаимодействие ферментов с клеточными структурами. Гистохимические исследования показывают, что большинство гликолитических ферментов (за исключением гексокиназы) локализуются в изотропной полосе (I-полосе) миофибрилл мышечных волокон [37, 38]. Согласно биохимическим исследованиям изолированные гликолитические ферменты связываются Ф-актином — основным структурным белком I-полосы [39, 40]. Наиболее прочное связывание обнаружено для фруктозобисфосфатальдолазы, глицеральдегидфосфатдегидрогеназы, пируваткиназы, лактатдегидрогеназы, 6-фосфофруктокиназы и фосфоглицераткиназы. Более поздние исследования показали, что связывание гликолитических ферментов нитями, содержащими Ф-актин, возможно в условиях, близких к тем, которые найдены в мышечных волокнах [41], и что регуляторные белки нитей I-полосы, тропомиозин и тропонин, оказывают существенное влияние на связывание ферментов [42].

Важные черты процесса адсорбции гликолитических ферментов на Ф-актине установлены Арнольдом и Петте [40] на примере альдолазы. Прежде всего, процесс адсорбции является полностью обратимым, причем количество адсорбированно-

го фермента снижается с увеличением ионной силы раствора. Альдолаза, адсорбированная на Ф-актине, характеризуется вдвое большей предельной скоростью ферментативной реакции V и в то же время меньшим сродством к субстрату (константа Михаэлиса K_m возрастает почти на порядок) по сравнению с соответствующими значениями для свободного фермента. На положение равновесия между свободной и связанной формами фермента оказывает влияние субстрат — фруктозо-1,6-бисфосфат, который вызывает десорбцию альдолазы с подложки.

6.3.1. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВОБОДНОЙ И СВЯЗАННОЙ ФОРМ ФЕРМЕНТОВ

В тех случаях, когда имеет место подвижное равновесие между свободным и адсорбированным ферментом, для нахождения кинетических параметров связанного фермента следует поступать следующим образом. Необходимо прежде всего получить зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации адсорбента при различных фиксированных концентрациях субстрата. Достигаемые при достаточно высоких концентрациях адсорбента предельные значения скорости ферментативной реакции соответствуют полностью связанному ферменту. Из набора предельных значений, полученных при различных фиксированных концентрациях субстрата, можно найти кинетические параметры для адсорбированного фермента, используя для этой цели обычные приемы ферментативной кинетики. В качестве примера обсудим влияние Ф-актина на каталитические свойства изофермента M_4 лактатдегидрогеназы. В работе Сугробовой с соавторами [43] показано снижение активности лактатдегидрогеназы в присутствии Ф-актина. При этом авторы использовали плохой субстрат лактатдегидрогеназы α-кетоглутарат, чтобы получить измеримые значения скорости ферментативной реакции при тех высоких концентрациях лактатдегидрогеназы, которые применяли в эксперименте. При высоких концентрациях Ф-актина скорости ферментативной реакции достигали предельных значений (рис. 6.13, *а*), которые были использованы для определения кинетических параметров адсорбированного фермента. Для свободной и связанной форм фермента выполняется уравнение Михаэлиса — Ментен, на что указывает линеаризация кинетических данных в координатах {[NADH]/v; [NADH]} (наклон прямой в этих координатах дает величину $1/V$, а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, — величину $-K_m$). Оказалось, что связывание лактатдегидрогеназы на Ф-актине приводит к ухудшению ее каталитических характеристик: предельная скорость реакции уменьшается в 1,6 раза, а константа Михаэлиса возрастает в 2,5 раза (рис. 6.13, *б*).

Некоторые ферменты обратимо связывают внутриклеточными мембранами и относительно легко могут быть десорбиро-

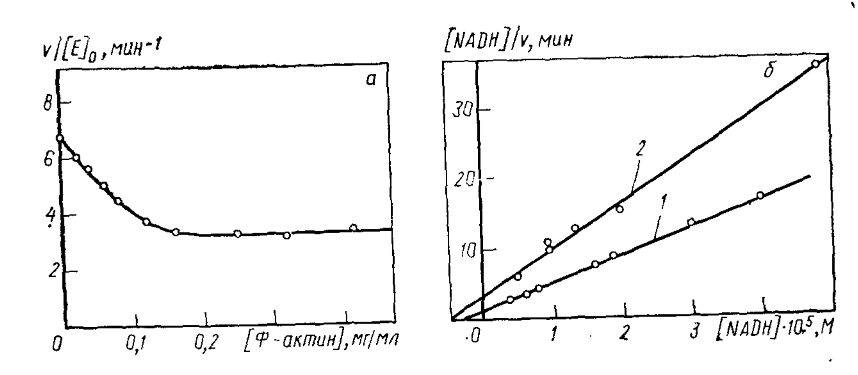


Рис. 6.13. Зависимость удельной ферментативной активности лактатдегидрогеназы от концентрации Ф-актина (0,01 *М* Трис-ацетат, pH=6,0; 20 °C; $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ *М* NADH; $8{,}6 \cdot 10^{-4}$ *М* α-кетоглутарат, концентрация лактатдегидрогеназы $[E]_0 = 6 \cdot 10^{-7}$ *М*) (*а*) и зависимость начальной скорости ферментативной реакции от концентрации NADH для свободной (*1*) и связанной Ф-актином (*2*) лактатдегидрогеназы ($8{,}6 \cdot 10^{-4}$ *М* α-кетоглутарат; $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ *М* лактатдегидрогеназа (*б*).

ваны с них путем повышения ионной силы раствора или действием специфических лигандов без нарушения целостности биологических мембран. Подобные ферменты называют периферическими мембраносвязанными ферментами. Работы, выполненные в последние годы, свидетельствуют о том, что в связывании периферических ферментов участвуют встроенные в мембрану «якорные» белки, обеспечивающие высокую специфичность взаимодействия. Глицеральдегидфосфатдегидрогеназа и альдолаза избирательно связываются гликопротеидом мембраны эритроцитов — так называемым белком полосы 3 [44—46], который существует в мембране в виде димера и выполняет анион-транспортную функцию. Полипептидная цепь белка полосы 3 пронизывает липидный бислой мембраны, причем связывание указанных ферментов происходит на том участке полипептидной цепи, который выходит на внутреннюю поверхность мембраны эритроцитов. Связывание глицеральдегидфосфатдегидрогеназы и альдолазы мембраной эритроцитов сопровождается существенным снижением их ферментативной активности [45, 46]. Прочность адсорбции ферментов зависит от присутствия субстратов ферментативных реакций: фруктозо-1,6-бисфосфат оказывает десорбирующий эффект по отношению к альдолазе [46], а NADH — по отношению к глицеральдегидфосфатдегидрогеназе [47].

Обратимая специфическая адсорбция гексокиназы на внешней мембране митохондрий обеспечивается присутствием в ней белка, способного связывать гексокиназу. В недавней работе Фиека с соавторами [48] установлено, что белок, связывающий гексокиназу, идентичен митохондриальному порину, создающему во внешней мембране митохондрий каналы, проницае-

мые для сахаров и ADP. Свободная и связанная форма гексокиназы характеризуются одинаковым сродством к одному из субстратов — глюкозе. В то же время адсорбированный фермент проявляет заметно более высокое сродство ко второму субстрату — MgATP ($K_m=2{,}5\cdot10^{-4}$ M) по сравнению со свободной формой фермента ($K_m=1{,}2\cdot10^{-3}$ M) [49]. Продукт реакции — глюкозо-6-фосфат солюбилизирует гексокиназу [50].

6.3.2. РЕГУЛЯЦИЯ АКТИВНОСТИ В АДСОРБЦИОННЫХ ФЕРМЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Адсорбционные ферментные системы, в которых в качестве адсорбента выступает подложка биологической природы, характеризуются следующими важными особенностями: 1) обратимостью процессов адсорбции — десорбции ферментов; 2) различиями в каталитических (и регуляторных) характеристиках свободной и адсорбированной форм фермента; 3) чувствительностью равновесия между свободной и связанной формами фермента к присутствию специфических лигандов (метаболитов.) В том случае, когда связывание фермента на биологических структурах обнаруживает указанные черты, можно говорить о реализации адсорбционного механизма регуляции активности фермента. В основе этого механизма лежит контролируемое метаболитами смещение равновесия между свободной и связанной формами фермента, обладающими различными каталитическими и регуляторными характеристиками. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал позволяет рассматривать обратимую адсорбцию ферментов на субклеточных структурах как один из реально существующих механизмов, обеспечивающих регулирование активности ферментов в живой клетке [51, 52].

Теоретический анализ, проведенный Кургановым и Лободой [53], показал, что в адсорбционных ферментных системах могут наблюдаться те же кинетические аномалии, важные для выполнения этими системами регуляторных функций, что и в аллостерических и в диссоциирующих ферментных системах. Рассмотрим, например, адсорбционную ферментную систему, в которой связывание фермента E происходит на фермент-связывающих центрах подложки Ω:

$$E+\Omega \rightleftarrows E\Omega \qquad (18)$$

Обозначим через $\overline{K}_0$ константу ассоциации для этого равновесия: $\overline{K}_0=[E\Omega]/[E][\Omega]$. Допустим, что при связывании фермента происходит стерическое экранирование активных центров в молекуле фермента (т. е. адсорбированная форма фермента каталитически неактивна). Для простоты примем, что активные центры в свободной форме фермента являются эквивалентными и невзаимодействующими. Выражение для стационарной скорости ферментативной реакции в рассмотренной адсорбционной системе имеет следующий вид:

$$v=k_{\text{кат}}[E]_0\frac{[S]_0/K_m}{1+[S]_0/K_m}\times$$
$$\times\frac{\sqrt{(1+\overline{K}[\Omega]_0-\overline{K}[E]_0)^2+4\overline{K}[E]_0}-(1+\overline{K}[\Omega]_0-\overline{K}[E]_0)}{2\overline{K}[E]_0} \qquad (19)$$

где $[E]_0$, $[S]_0$ и $[\Omega]_0$ — общие молярные концентрации соответственно фермента, субстрата и фермент-связывающих центров подложки; $k_{\text{кат}}$ — константа скорости каталитического распада фермент-субстратного комплекса; $\overline{K}$ — кажущаяся константа ассоциации для процесса связывания фермента подложкой, зависящая от концентрации субстрата: $\overline{K}=\overline{K}_0(1+[S]_0/K_m)^n$; n — число активных центров в молекуле фермента.

Для обсуждаемого частного случая, когда адсорбированная форма фермента не связывает субстрат, порядок скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата может быть рассчитан по формуле

$$n_S=\frac{1}{(1+[S]_0/K_m)}\times$$
$$\times\left\{1-\frac{\dfrac{n[S]_0}{K_m}\left[1-\dfrac{1+\overline{K}[\Omega]_0+\overline{K}[E]_0}{\sqrt{(1+\overline{K}[\Omega]_0-\overline{K}[E]_0)^2+4\overline{K}[E]_0}}\right]}{\sqrt{(1+\overline{K}[\Omega]_0-\overline{K}[E]_0)^2+4\overline{K}[E]_0}-(1+\overline{K}[\Omega]_0-\overline{K}[E]_0)}\right\} \qquad (20)$$

Анализ выражения (20) показывает, что при обратимой адсорбции мономерного фермента ($n=1$) возможна пониженная чувствительность скорости ферментативной реакции к изменению концентрации субстрата (по сравнению с чувствительностью, характеризующей михаэлисову кинетику), проявляющаяся в затяжном характере выхода скорости реакции на предельное значение с ростом концентрации субстрата. Более яркому проявлению пониженной чувствительности скорости ферментативной реакции к изменению $[S]_0$ благоприятствуют следующие условия: $\overline{K}_0[E]_0\gg1$, $\overline{K}_0[\Omega]_0\gg1$ и $\overline{K}_0[E]_0\approx\overline{K}_0[\Omega]_0$. В то же время для адсорбционной системы, в которой адсорбция ферментного олигомера сопровождается стерическим экранированием нескольких субстрат-связывающих центров, возможна повышенная чувствительность скорости ферментативной реакции к изменению концентрации субстрата, проявляющаяся в s-образном характере зависимости v от $[S]_0$ и в превышении значений порядка скорости ферментативной реакции по концентрации субстрата над расчетными значениями, соответствующими гиперболической зависимости (рис. 6.14). Более отчетливо повышенная чувствительность скорости ферментативной реакции к изменению $[S]_0$ проявляется при $\overline{K}_0[E]_0\ll1$ и $\overline{K}_0[\Omega]_0\gg1$. Следует подчеркнуть, что причиной обсуждаемых кинетических аномалий является смещение равновесия между свободной и связанной формами фермента под действием суб-

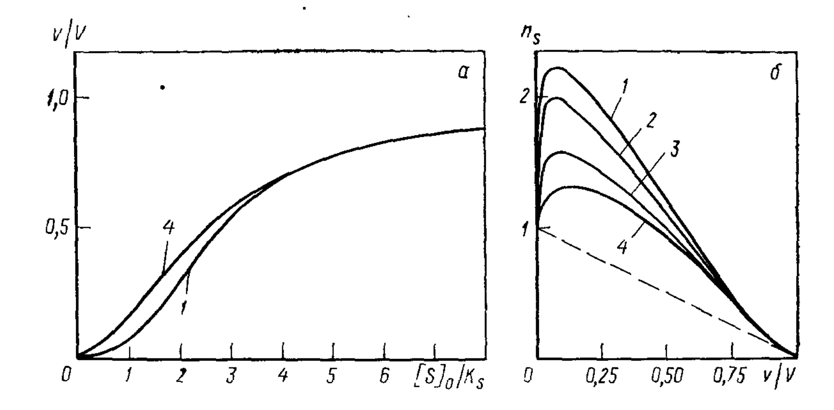


Рис. 6.14. Завнсимости относительной скоростн ферментативной реакцни v/V ($V=k_{кат}[E]_0$) от безразмерной концентрации субстрата (*а*) и порядка скорости ферментативной реакции по концентрацни субстрата от отношення v/V (пунктир соответствует случаю, когда выполняется уравнение Михаэлиса — Ментен; $\bar{K}_0[\Omega]_0=100$) прн следующих значениях безразмерной концентрацин фермента $\bar{K}_0[E]_0$:

1 — $\bar{K}_0[E]_0 \to 0$; *2* — 40; *3* — 80; *4* — 100.

страта (если адсорбированная форма фермента не связывает субстрат, то последний, очевидно, смещает равновесие в сторону образования свободной формы).

6.3.3. СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА ФЕРМЕНТОВ ГЛИКОЛИЗА

Ряд исследователей полагает, что гликолитические ферменты, адсорбированные на структурных белках мышц или на цитоплазматических мембранах, образуют мультиферментные комплексы [54—57]. Такое допущение представляется весьма вероятным, если учесть сильное увеличение локальной концентрации ферментов при переходе из раствора в адсорбированный слой, а также биологическую выгодность образования подобных комплексов. Действительно, мультиферментная система, объединяющая гликолитические ферменты, должна обеспечивать более высокую скорость протекания гликолитического процесса по сравнению с раствором изолированных ферментов. Как будет показано ниже, экспериментальные данные об адсорбции гликолитических ферментов на подложках биологической природы и о регуляции гликолитических ферментов клеточными метаболитами позволяют построить модель комплекса ферментов гликолиза. Гликолиз представляет собой процесс анаэробного расщепления глюкозы, в котором высвобождающаяся энергия запасается в фосфатных связях ATP. Последовательность стадий гликолитического пути приведена на рис. 6.15.

Отдельные стадии гликолитического пути ради наглядности показаны протекающими в одном направлении, хотя боль-

шинство из них на самом деле являются обратимыми (исключение составляют реакции, катализируемые гексокиназой, 6-фосфофруктокиназой и пируваткиназой). Прежде всего, обратим внимание на следующие особенности гликолитического процесса. Синтез ATP происходит на стадиях, катализируемых фосфоглицераткиназой и пируваткиназой (стадии *6* и *9* соответственно). Одна из синтезируемых молекул ATP затрачивается на фосфорилирование фруктозо-6-фосфата в реакции, ка-

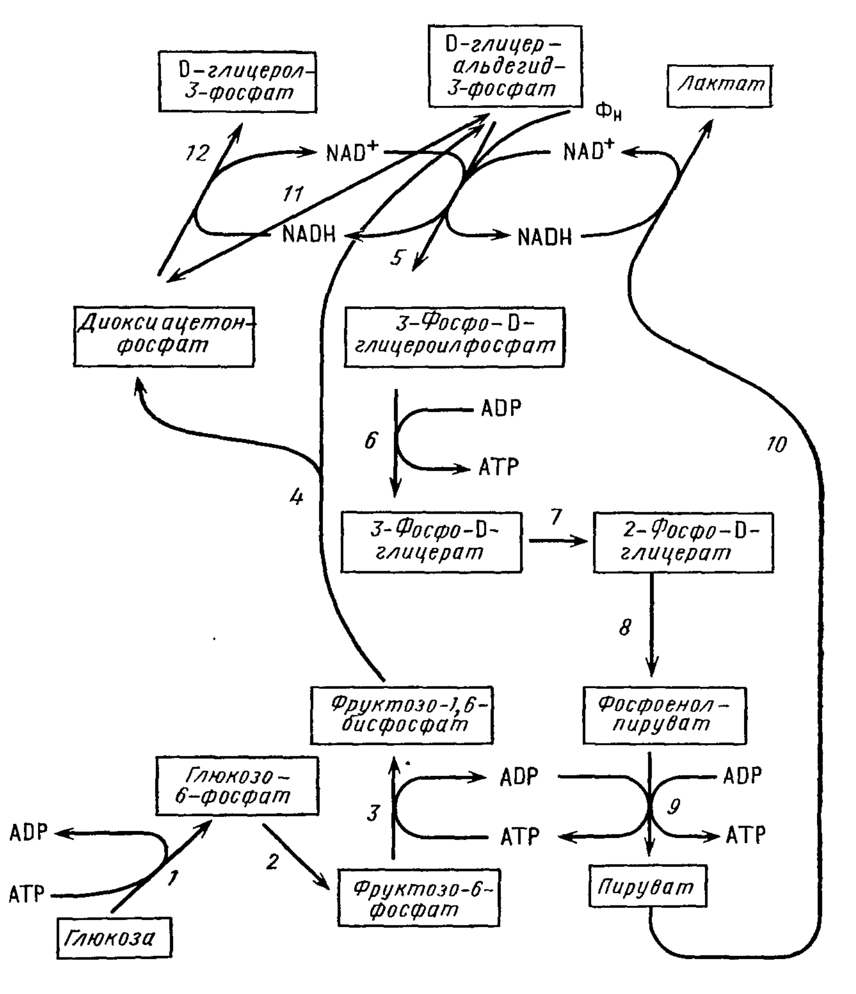


Рис. 6.15. **Гликолитический путь (номера стадий соответствуют реакциям, катализируемым следующими ферментами):**

1 — гексокиназа (КФ 2.7.1.1); *2* — глюкозофосфатизомераза (КФ 5.3.1.9); *3* — 6-фосфофруктокиназа (КФ 2.7.1.11); *4* — фруктозобисфосфат-альдолаза (КФ 4.1.2.13); *5* — глицеральдегидфосфатдегидрогеназа (КФ 1.2.1.12); *6* — фосфоглицераткиназа (КФ 2.7.2.3); *7* — фосфоглицеромутаза (КФ 2.7.5.3); *8* — енолаза (КФ 2.4.1.11); *9* — пируваткиназа (КФ 2.7.1.40); *10* — лактатдегидрогеназа (КФ 1.1.1.27); *11* — триозофосфатизомераза (КФ 5.3.1.1); *12* — глицерол-3-фосфатдегидрогеназа (КФ 1.1.1.8).

тализируемой 6-фосфофруктокиназой (стадия *3*). Окисление D-глицеральдегид-3-фосфата до 3-фосфо-D-глицероилфосфата, катализируемое глицеральдегидфосфатдегидрогеназой (стадия *5*), происходит с участием NAD^+, который регенерируется на стадиях, катализируемых глицерол-3-фосфатдегидрогеназой и лактатдегидрогеназой (стадии *12* и *10* соответственно).

При построении модели комплекса ферментов гликолиза мы руководствовались следующими принципами.

1. Ферменты, которые катализируют следующие одна за другой стадии пути гликолиза, должны располагаться в комплексе рядом друг с другом, т. е. иметь соответствующие центры «узнавания». Действительно, имеются данные о взаимодействии альдолазы с глицеральдегидфосфатдегидрогеназой [58—61], триозофосфатизомеразой [62, 63] и глицерол-3-фосфатдегидрогеназой [64]. В работе [65] обнаружено взаимодействие между глицеральдегидфосфатдегидрогеназой и фосфоглицераткиназой.

2. Ферменты, использующие и регенерирующие NAD^+, должны находиться в контакте друг с другом. То же самое касается и фосфотрансфераз, катализирующих реакции с участием ADP и ATP: 6-фосфофруктокиназа должна располагаться рядом с пируваткиназой и(или) фосфоглицераткиназой.

3. При построении модели следует учесть данные о взаимодействии ферментов в адсорбированном состоянии. В работе [55] показано, что фосфоглицеромутаза не способна связываться комплексом Ф-актина с тропомиозином. Однако после адсорбции лактатдегидрогеназы связывание фосфоглицеромутазы становится возможным. Эти данные указывают на образование комплекса указанных ферментов в адсорбированном состоянии. Следовательно, в мультиферментном комплексе лактатдегидрогеназа и фосфоглицеромутаза должны находиться рядом. Авторы этой же работы показали, что комплекс Ф-актина с тропомиозином, содержащий связанную альдолазу или глицеральдегидфосфатдегидрогеназу, не адсорбирует фосфоглицеромутазу. Это указывает на отсутствие взаимодействия между фосфоглицеромутазой, с одной стороны, и альдолазой и глицеральдегидфосфатдегидрогеназой — с другой.

4. Ферменты, активность которых регулируется гликолитическими интермедиатами, должны быть расположены в мультиферментном комплексе таким образом, чтобы обеспечить возможность подобной регуляции. Близость расположения 6-фосфофруктокиназы и пируваткиназы диктуется не только общностью кофакторов. Она обеспечивает возможность регулирующего воздействия фосфоенолпирувата (субстрат пируваткиназной реакции) на 6-фосфофруктокиназу, для которой он является ингибитором, и возможность регулирующего воздействия фруктозо-1,6-бисфосфата (продукта фосфофруктокиназной реакции) на пируваткиназу, для которой он является активатором.

При создании модельной структуры комплекса гликолитических ферментов важно решить вопрос о том, с адсорбции какого фермента начинается формирование комплекса. 6-Фосфофруктокиназа среди гликолитических ферментов занимает особое место, так как она проявляет способность к самоассоциации. Молекула мышечной 6-фосфофруктокиназы — тетрамер (мол. масса около 360 000) с симметрией, соответствующей группе D_2 (три взаимно перпендикулярных оси симметрии второго порядка) [66]. При относительно высоких концентрациях фермента образуются ассоциаты больших размеров [67]. Мы полагаем, что самоассоциация 6-фосфофруктокиназы отражает наличие в молекуле фермента центров ассоциации, которые в условиях *in vivo* насыщаются путем взаимодействия с другими белками. Один из центров ассоциации обеспечивает посадку 6-фосфофруктокиназы на подложку биологической природы (комплекс актин — тропомиозин — тропонин или белок полосы 3 мембраны эритроцитов), в другой — присоединение фермента, катализирующего следующую стадию гликолитического пути, т. е. альдолазы. Связывание 6-фосфофруктокиназы димером белка полосы 3 мембраны эритроцитов происходит со стехиометрией 1 молекула фермента на 1 димер белка полосы 6 [68].

Поскольку олигомерные интегральные мембранные белки, к числу которых относится димерный белок полосы 3, обладают осью симметрии, перпендикулярной плоскости мембраны, мы считаем, что комплекс 6-фосфофруктокиназы с димером белка полосы 3 сохраняет симметрию, присущую интегральному мембраносвязанному белку (точечная группа симметрии C_2). Это означает, что адсорбция 6-фосфофруктокиназы на димерном белке полосы 3 происходит в направлении одной из осей симметрии второго порядка молекулы фермента и что комплекс гликолитических ферментов, в основании которого находится 6-фосфофруктокиназа, должен иметь симметричную структуру, а именно обладать осью симметрии второго порядка. Стехиометрия связывания альдолазы и глицеральдегидфосфатдегидрогеназы белком полосы 3 такова: 2 молекулы фермента на димер белка полосы 3 [45, 46]. Исходя из этого, можно полагать, что комплекс гликолитических ферментов содержит одну тетрамерную молекулу 6-фосфофруктокиназы, по две молекулы альдолазы и глицеральдегидфосфатдегидрогеназы и по две молекулы остальных гликолитических ферментов.

Учитывая высказанные соображения о ключевой роли 6-фосфофруктокиназы в формировании мультиферментного комплекса, мы построили структуру комплекса гликолитических ферментов (рис. 6.16). Гексокиназа не включена в этот комплекс, поскольку внутриклеточная локализация этого фермента является иной, чем локализация других гликолитических ферментов. Во всех клетках гексокиназа представлена свободной формой и формой, адсорбированной на внешней мембране

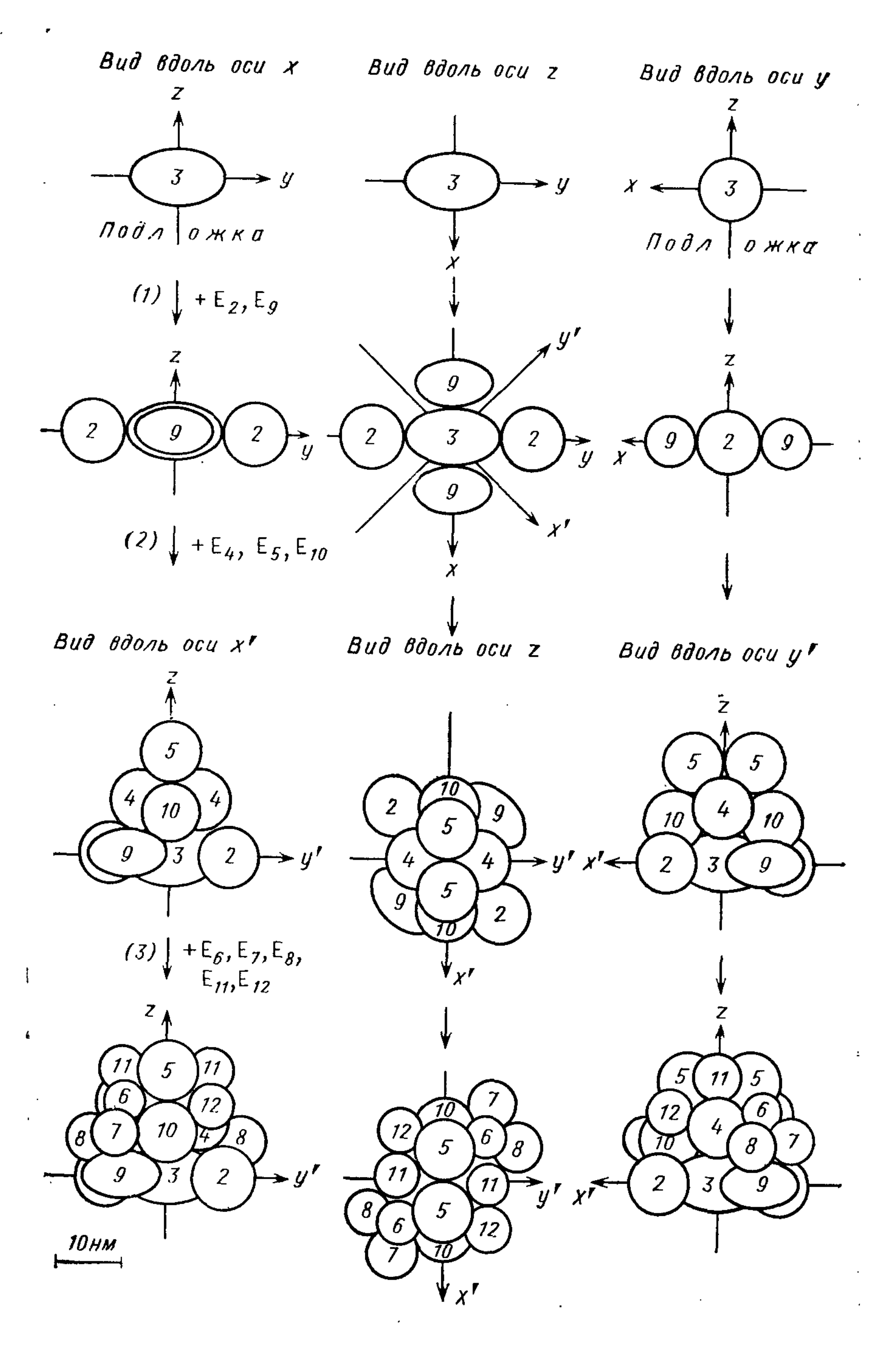


Рис. 6.16. Гипотетическая структура комплекса гликолитических ферментов (обозначения ферментов те же, что и на рис. 6.15).

митохондрий. 6-Фосфофруктокиназа и пируваткиназа в составе комплекса изображены схематично в виде эллипсоидов вращения, а остальные ферменты — в виде сфер с размерами, соответствующими молекулярной массе данного фермента.

На рис. 6.16 процесс сборки мультиферментного комплекса представлен условно в виде трех последовательных стадий. Формирование комплекса на подложке начинается с адсорбции 6-фосфофруктокиназы, протекающей вдоль одной из осей симметрии второго порядка молекулы фермента (вдоль оси z). Таким образом, один из центров ассоциации фермента, расположенных вдоль оси z (допустим, нижний), фиксирует молекулу 6-фосфофруктокиназы на подложке. Посадкой пируваткиназы E_9 и глюкозофосфатизомеразы E_2 (стадия *1*) формируется нижний слой комплекса. Стадия *2* соответствует посадке альдолазы E_4, происходящей по центру ассоциации молекулы 6-фосфофруктокиназы, расположенному вдоль оси z, а также посадке глицеральдегидфосфатдегидрогеназы E_5 и лактатдегидрогеназы E_{10}. На стадии *3* показана посадка ферментов, занимающих позиции на периферии комплекса, — фосфоглицераткиназы E_6, фосфоглицеромутазы E_7, енолазы E_8, триозофосфатизомеразы E_{11} и глицерол-3-фосфатдегидрогеназы E_{12}. Мультиферментный комплекс включает одну молекулу 6-фосфофруктокиназы E_3 и по две молекулы остальных гликолитических ферментов (E_2, E_4—E_{12}). Молекулярная масса комплекса составляет 2 600 000.

Следует подчеркнуть, что комплекс ферментов гликолиза является мобильной структурой, и целостность комплекса (завершенность его формирования) чувствительна к вариациям концентраций клеточных метаболитов. Это дает дополнительные возможности регулирования процесса гликолиза, обеспечивающего энергетические потребности мышц.

Таким образом, обратимая адсорбция ферментов на субклеточных структурах обеспечивает реализацию адсорбционного механизма регуляции ферментативной активности. В основе этого регуляторного механизма лежит способность клеточных метаболитов оказывать влияние на положение равновесия между свободной и адсорбированной формами фермента, обладающими различными каталитическими свойствами. Одновременно переход ферментов в адсорбированное состояние создает предпосылки для образования мультиферментных комплексов, локализованных на субклеточных структурах. Комплекс ферментов, адсорбированный на подложке биологической природы, выступает как единая кооперативная система, чувствительная к структурному состоянию подложки. Следует также иметь в виду, что адсорбция ферментов может происходить на каналобразующих белках, погруженных в клеточные мембраны. Адсорбированные подобным образом ферменты принимают участие в переносе метаболитов через мембраны, происходящем по механизму активного транспорта,

т. е. при сопряжении процесса диффузии с ферментативным процессом, катализируемым периферическим ферментом [70, 71].

* *
*

Регуляция активности ключевых ферментов клеточными метаболитами реализуется путем воздействия метаболитов на конформационное, олигомерное и адсорбционное состояние фермента. В соответствии с конкретным механизмом влияния метаболита можно говорить об аллостерическом, диссоциативном и адсорбционном типах регуляции ферментативной активности. Кинетическое поведение аллостерических, диссоциативных и адсорбционных ферментных систем сходно. Этим системам присущи аномальный характер зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата или эффектора, отклонения от линейного накопления продукта ферментативной реакции во времени и другие общие особенности.

Следует подчеркнуть, что аллостерический, диссоциативный и адсорбционный механизмы регуляции активности ферментов могут реализоваться одновременно. Если мы имеем дело с диссоциирующей ферментной системой, в которой олигомерные формы регулируются по аллостерическому механизму, то кинетические аномалии в подобной системе возникают не только вследствие смещения равновесия между олигомерными формами фермента под действием специфического лиганда, но и вследствие взаимодействия лиганд-связывающих центров в каждой из олигомерных форм.

В адсорбционных ферментных системах, в которых свободная и адсорбированная формы регулируются по аллостерическому механизму, кинетические аномалии возникают не только вследствие смещения равновесия между свободной и связанной формами фермента под действием специфического лиганда, но и вследствие взаимодействия лиганд-связывающих центров в каждой из форм фермента.

Одновременная реализация аллостерического, диссоциативного и адсорбционного механизмов регуляции активности ферментов означает, что эффектор аллостерического типа выступает одновременно и как эффектор диссоциативного типа, и как адсорбционный эффектор. Прекрасным примером такой ситуации может служить система гликолиза. Рассмотрим функции, например, фруктозо-1,6-бисфосфата в гликолизе. Этот метаболит, образующийся в результате реакции, катализируемой 6-фосфофруктокиназой, выступает в роли аллостерического эффектора по отношению к пируваткиназе. Обнаружена также активация 6-фосфофруктокиназы под действием фруктозо-1,6-бисфосфата. Далее, фруктозо-1,6-бисфосфат благоприятствует ассоциации неактивных димеров 6-фосфофруктокиназы в активный тетрамер [67] и ассоциации ферментов гликолиза [69], т. е. выступает как эффектор диссоциативного типа. Наконец, фруктозо-1,6-бисфосфат участвует в регуляции связывания гликолитических ферментов на подложках биологической природы. Этот метаболит снижает сродство альдолазы к Ф-актину и к мембранам эритроцитов. В то же время фруктозо-1,6-бисфосфат усиливает связывание ключевого фермента мультиферментного комплекса — 6-фосфофруктокиназы на димерах белка полосы 3 мембраны эритроцитов. Таким образом, фруктозо-1,6-бисфосфат, вызывая десорбцию альдолазы с подложки и облегчая связывание 6-фосфофруктокиназы, создает условия для формирования комплекса гликолитических ферментов. Эффекторная функция фруктозо-1,6-бисфосфата в каждом из механизмов регуляции (аллостерическом, диссоциативном и адсорбционном) такова, что действие этого метаболита направлено на повышение общей скорости гликолиза.

Ясно, что дальнейшее изучение физико-химических механизмов регуляции ферментативной активности должно быть направлено на выяснение путей, обеспечивающих согласованную реализацию этих регуляторных механизмов.

6.4. ЛИТЕРАТУРА

1. **Monod J., Changeux J.-P., Jacob F.** — J. Mol. Biol., 1963, v. 6, p. 306—329.
2. **Monod J., Wyman J., Changeux J. P.** — Ibid., 1965, v. 12, p. 88—118.
3. **Cori G. T., Cori C. F.** — J. Biol. Chem., 1940, v. 135, p. 733—756.
4. **Titani K. e. a.** — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1977, v. 74, p. 4762—4766.
5. **Sprang S., Fletterick R. J.** — J. Mol. Biol., 1979, v. 131, p. 523—551.
6. **Fletterick R. J., Sprang S. R.** — Acc. Chem. Res., 1982, v. 15, p. 361—369.
7. **Weber I. T. e. a.** — Nature, 1978, v. 274, p. 433—437.
8. **Stura E. A.** — J. Mol. Biol., 1983, v. 170, p. 529—565.
9. **Sprang S. e. a.** — Biochemistry, 1982, v. 21, p. 2036—2048.
10. **Dombrádi V.** — Int. J. Biochem., 1981, v. 13, p. 125—139.
11. **Клинов С. В., Чеботарева Н. А., Курганов Б. И. и др.** — Биоорган. химия, 1984, т. 10, с. 1161—1170.
12. **Madsen N. B., Shechosky Sh.** — J. Biol. Chem., 1967, v. 242, p. 3301—3307.
13. **Kastenschmidt L. L., Kastenschmidt J., Helmreich E.** — Biochemistry, 1968, v. 7, p. 4543—4556.
14. **Bresler S., Firsov L.** — Biopolymers, 1971, v. 10, p. 1187—1205.
15. **Reich J. G., Wangermann G., Falck M., Rohde K.** — Eur. J. Biochem., 1972, v. 26, p. 368—379.
16. **Курганов Б. И.** — Молекул. биология, 1968, т. 2, с. 166—179.
17. **Курганов Б. И. и др.** — Биохимия, 1975, т. 40, с. 611—621.
18. **Курганов Б. И.** Аллостерические ферменты. М., Наука, 1978. 248 с.
19. **Kelly J. H., Plaut G. W. E.** — J. Biol. Chem., 1981, v. 256, p. 335—342.
20. **Buc M. H., Buc H.** — In: Regulation of Enzyme Activity and Allosteric Regulations/Ed. by E. Kvamme and A. Pihl. Oslo, Universitetsforlaget, 1968, p. 109—130.
21. **Thusius D.** — J. Mol. Biol., 1975, v. 94, p. 367—383.
22. **Thusius D.** — In: Chemical Relaxation in Molecular Biology. Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics, v. 24/Ed. by I. Pecht and R. Rigler. Berlin, Springer-Verlag, 1977, p. 339—370.
23. **Wills P. R., Nichol L. W., Siezen R. J.** — Biophys. Chem., 1980, v. 11, p. 71—82.

15—1174

24. **Constantinides S. M., Deal W. C., Jr.** — J. Biol. Chem., 1970, v. 245, p. 246—253.
25. **Ovádi J. e. a.** — Arch. Biochem. Biophys., 1979, v. 193, p. 28—33.
26. **Силонова Г. В., Курганов Б. И.** — Молекул. биология, 1970, т. 4, с. 445—458.
27. **Wenzel K.-W., Kurganov B. I., Zimmermann G. e. a.** — Eur. J. Biochem., 1976, v. 61, p. 181—190.
28. **Claverie J. M., Dreux H., Cohen R.** — Biopolymers, 1975, v. 14, p. 1685—1700.
29. **Cohen R., Claverie J. M.** — Ibid., p. 1701—1716.
30. **Чеботарева Н. А., Павленко А. А., Курганов Б. И.** — Биохимия, 1984, т. 49, с. 870—874.
31. **Krishnaswamy S., Bryan J. K.** — Arch. Biochem. Biophys., 1983, v. 222, p. 449—463.
32. **Курганов Б. И. и др.** — Молекул. биология, 1975, т. 9, с. 533—542.
33. **Курганов Б. И. и др.** — Биохимия, 1975, т. 40, с. 793—801.
34. **Северин С. Е. и др.** — Там же, 1978, т. 43, с. 2241—2248.
35. **Keleti T.** — In: Dynamics of biochemical Systems/Ed. by J. Ricard and A. Cornish-Bowden. N. Y., Plenum Publishing Corporation, 1984, p. 103—114.
36. **Welch G. R.** — Prog. Biophys. Mol. Biol., 1977, v. 32, p. 103—191.
37. **Dolken G., Leisner E., Pette D.** — Histochemistry, 1975, v. 43, p. 113—121.
38. **Sigel P., Pette D.** — J. Histochem. Cytochem., 1969, v. 17, p. 225—237.
39. **Arnold H., Pette D.** — Eur. J. Biochem., 1968, v. 6, p. 163—171.
40. **Arnod H., Pette D.** — Ibid., 1970, v. 15, p. 360—366.
41. **Clarke F. M., Masters C. J.** — Biochim. et Biophys. acta, 1975, v. 381, p. 37—46.
42. **Stewart M., Morton D. J., Clarke F. M.** — Biochem. J., 1980, v. 186, p. 99—104.
43. **Сугробова Н. П. и др.** — Молекул. биология, 1983, т. 17, с. 430—435.
44. **Yu J., Steck T. L.** — J. Biol. Chem., 1975, v. 250, p. 9176—9184.
45. **Tsai I.-H., Murthy S. N. P., Steck T. L.** — J. Biol. Chem., 1982, v. 257, p. 1438—1442.
46. **Strapazon E., Steck T. L.** — Biochemistry, 1977, v. 16, p. 2966—2971.
47. **Kliman H. J., Steck T. L.** — J. Biol. Chem., 1980, v. 255, p. 6314—6321.
48. **Fiek C. e. a.** — Biochim. et Biophys. acta, 1982, v. 688, p. 429—440.
49. **Bustamante E., Pedersen P. L.** — Biochemistry, 1980, v. 19, p. 4972—4977.
50. **Rose J. A., Warms J. V. B.** — J. Biol. Chem., 1967, v. 242, p. 1635—1645.
51. **Wilson J. E.** — Trends Biochem. Sci., 1978, v. 3, p. 124, 125.
52. **Masters C. J.** — Ibid., p. 206—208.
53. **Курганов Б. И., Лобода Н. И.** — Биоорган. химия, 1977, т. 3, с. 1407—1419.
54. **Green D. E. e. a.** — Arch. Biochem. Biophys., 1965, v. 112, p. 635—647.
55. **Bronstein W. W., Knull H. R.** — Canad. J. Biochem., 1981, v. 59, p. 494—499.
56. **Pette D.** — Acta Histochemica, Suppl., 1975, Bd. 14, S. 47—68.
57. **Мильман Л. С., Юровицкий Ю. Г.** Механизмы энзиматической регуляции углеводного обмена в раннем эмбриогенезе. М., Наука, 1973. 235 с.
58. **Ovádi J., Keleti T.** — Eur. J. Biochem., 1978, v. 85, p. 157—167.
59. **Ovádi J. e. a.** — Ibid., v. 90, p. 499—503.
60. **Grazi E., Trombetta G.** — Ibid., 1980, v. 107, p. 369—373.
61. **Kálmán M., Boross L.** — Biochim. et Biophys. acta, 1982, v. 704, p. 272—277.
62. **Gavilanes F., Salerno C., Fasella P.** — Ibid., 1981, v. 660, p. 154—156.
63. **Salerno C., Avádi J.** — FEBS Letters, 1982, v. 138, p. 270—272.
64. **Ovádi J., Osman I. R. M., Batke J.** — Eur. J. Biochem., 1983, v. 133, p. 433—437.
65. **Weber J. P., Bernhard S. A.** — Biochemistry, 1982, v. 21, p. 4189—4194.
66. **Hesterberg L. K., Lee J. C., Erickson H. P.** — J. Biol. Chem., 1981, v. 256, p. 9724—9730.
67. **Hesterberg L. K., Lee J. C.** — Biochemistry, 1982, v. 21, p. 216—222.
68. **Higashi T., Richards C. S., Uyeda K.** — J. Biol. Chem., 1979, v. 254, p. 9542—9550.

69. **Clarke F. M., Masters C. J.** — Biochim. et Biophys. acta, 1974, v. 358, p. 193—207.
70. **Singer S. J.** — Annu. Rev. Biochem., 1974, v. 43, p. 805—833.
71. **Курганов Б. И.** — Биол. мембраны, 1984, т. 1, с. 363—371.

PHYSICO-CHEMICAL MECHANISMS OF ENZYME ACTIVITY REGULATION

B. I. Kurganov

Summary

The aim of the present review is to discuss the properties of enzyme systems whose activity is regulated by binding metabolites in the regulatory sites of protein molecule, topographically different from the catalytic site (allosteric mechanism of enzyme activity regulation), by a change of the oligomeric state of the enzyme under the influence of metabolites (dissociative regulatory mechanism) and by a displacement of the equilibrium between free enzyme and the enzyme adsorbed to subcellular structures under the action of metabolites (adsorptive regulatory mechanism). Dissociating enzyme systems are classified in accordance with the character of association — dissociation processes of protein molecules and with the differences in the catalytic and regulatory properties of enzyme oligomeric forms. A tentative structure of the complex of glycolytic enzymes is suggested.

УДК 541.124-16

7. ФИЗИКОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Я. С. Лебедев

Институт химической физики АН СССР

В последние годы интенсивно развиваются исследования кинетики и механизма химических реакций в твердых телах. Это связано с возросшим практическим значением химии твердого тела (материаловедение, старение и стабилизация полимеров, химия твердого топлива, химия низких температур и др.) и с новыми фундаментальными проблемами, возникшими в твердофазной химической кинетике. Очевидно, что реакции в твердых телах должны резко отличаться от процессов в газах и жидкостях макрокинетическими закономерностями: резкое возрастание роли транспорта реагентов, возможность разрушения твердого тела и возникновения новых фаз, особая роль дефектов и многие другие факторы. Менее очевидно, но в последние годы уже общепризнанно то, что даже элементарные твердофазные химические реакции, не лимитируемые транспортом реагентов, резко отличаются по физическим и кинетическим закономерностям от аналогичных элементарных реакций в газовой и жидкой фазах. Понимание этих особенностей необходимо для дальнейшего развития фундаментальных исследований и прикладных аспектов химии твердого тела.

Элементарные реакции в газе, жидкости и в твердом теле с химической точки зрения одинаковы — распад молекул, рекомбинация и диспропорционирование радикалов, реакции замещения, изомеризации и др., однако физический механизм элементарного акта может быть совершенно разным. Если в газе обычно в элементарном акте участвует только одна или две молекулы (реагенты), то в твердой фазе равноправными участниками элементарного процесса будут молекулы среды, которые окружают реагенты. Такие же эффекты проявляются и в жидкой фазе, но в гораздо меньшей степени.

В настоящее время не существует способов прямого теоретического расчета констант скорости реакций в твердой фазе, поэтому наиболее целесообразным представляется такой подход: измерить или рассчитать константу скорости реакции в жидкой фазе, а затем найти способ предсказать значение этой константы в твердой матрице с известными физическими свойствами. Для этого необходимо понимание физических механизмов влияния матрицы на реакцию, а они могут быть весьма различными, например, в металлах и органических диэлектриках.

В данном обзоре основное внимание уделено тем особенностям элементарного химического акта в твердых телах, которые связаны с ограниченной молекулярной подвижностью в твердых матрицах. Эти эффекты, типичные для неполярных твердых тел, определяют, как будет показано ниже, реальную реакционную способность молекул и свободных радикалов в полимерах, замороженных растворах и в других молекулярных твердых матрицах.

В последние годы, в значительной мере благодаря использованию метода электронного парамагнитного резонанса и других физических методов исследования, появилась возможность выделять и изучать элементарные стадии химических реакций в твердых матрицах, а затем сопоставлять результаты с данными о кинетике аналогичных реакций в жидкой фазе и с информацией о молекулярных движениях.

В обзоре рассматриваются только «чистые» элементарные акты, в которых исключены макрокинетические эффекты. На основании анализа физикохимии этих процессов систематизированы главные особенности элементарных химических реакций в твердых матрицах и рассмотрены физические модели, используемые для их интерпретации. Центральным моментом является обсуждение модели косвенного клеточного эффекта, расчеты по которой качественно согласуются с основными экспериментальными фактами, что позволяет полуколичественно описать связь между константой скорости элементарной химической реакции в твердой матрице, константой скорости аналогичной реакции в жидкой фазе и средней частотой молекулярных движений в матрице. Проанализирована возможность использования этой и других моделей для полуэмпирической оценки реакционной способности молекул в твердых матрицах на основе данных о «жидкофазной» химической реакционной способности и данных о физических свойствах твердого тела (молекулярная подвижность, микровязкость и др.).

Анализ основных кинетических особенностей: существование набора констант скорости для идентичных химических реакций, компенсационный эффект, клеточный эффект — показывает, что привычные законы химической кинетики, а именно закон действующих масс и закон Аррениуса, для реакций в твердой фазе во многих случаях не выполняются. Полученные данные демонстрируют общие особенности элементарного акта для разных типов реакций и разных матриц (полимеры, низкомолекулярные стекла, кристаллы): значительную зависимость скорости элементарной реакции от молекулярной (или сегментальной) подвижности, нивелировку реакционной способности по сравнению с наблюдаемой в жидкой фазе, проявление разброса константы скорости в самых простых реакциях, практически полное отсутствие температурной зависимости константы скорости многих реакций при низких температурах.

Таким образом, в твердом теле нарушается привычное представление о том, что скорость химической реакции определяется главным образом свойствами реагентов. Скорость элементарных реакций в твердой фазе, конечно, зависит от свойств электронных оболочек реагентов, но в более значительной степени — от свойств матрицы. Анализ некоторых физических моделей позволяет показать причины названных «аномалий», сформулировать ряд проблем, которые требуют дальнейшего экспериментального исследования, и открывает возможность прогнозирования реакционной способности в твердых матрицах.

СОДЕРЖАНИЕ

7.1. ВВЕДЕНИЕ. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Химические превращения в твердых телах представляют собой весьма специфическую и, вероятно, наименее изученную область химической кинетики [1]. При этом речь идет не только о сложности описания макрокинетических закономерностей, связанных с учетом массопереноса, фазовых и структурных превращений в среде и др. Специфика проявляется и на уровне элементарного химического акта. Для элементарных реакций в твердых матрицах как бы нарушается один из фундаментальных принципов химии, состоящий в том, что реакционная способность определяется свойствами электронных оболочек реагирующих частиц. Элементарные превращения в твердых телах в равной (а иногда и в большей степени) зависят от молекулярной динамики матрицы и от межмолекулярных взаимодействий между реагентами и матрицей, которые наиболее сильно проявляются в реакциях с участием заряженных частиц и (или) в полярных средах.

Ограничимся рассмотрением только гомолитических (свободнорадикальных) реакций в молекулярных кристаллах, стеклах и других диэлектрических матрицах, с тем чтобы сосредоточиться на эффектах молекулярной динамики. Кроме того, будем обсуждать только процессы, протекающие в мягких условиях и не сопровождающиеся разложением или глубоким изменением химического или фазового состава матрицы. Даже при таком ограничении круг рассматриваемых процессов весьма широк: реакции в твердых полимерах (определяющие их старение, модификацию и стабилизацию), реакции в низкомолекулярных стеклах и кристаллах (определяющие, например, электрическое старение диэлектриков и радиационную стойкость стекол), химические процессы в замороженных растворах, превращения в белковых и других биологических системах. Заметим, что превращения в белковых глобулах, представляющих собой подобие молекулярного кристалла, в значительной степени определяются характерными для твердых тел молекулярно-динамическими эффектами [2, 3]. Эффекты молекулярной динамики играют важную роль и в любых твердых или гетерогенных матрицах, но их нужно учитывать наряду с другими, в первую очередь с электростатическими взаимодействиями.

Базируясь на экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени, обсудим следующие наиболее важные вопросы: 1) определение фундаментальных кинетических констант из экспериментальных данных; 2) выявление наиболее общих закономерностей элементарных химических реакций в твердых матрицах; 3) рассмотрение (на качественном уровне) различных моделей элементарного акта в твердых матрицах и обсуждение кинетических моделей, наиболее полно описывающих известные в настоящее время особенности гомолитических реакций в твердых матрицах.

Анализ особенностей элементарного химического акта в твердых матрицах неизбежно приводит к мысли о целесообразности детального изучения кинетики молекулярных движений — реориентаций, конформационных переходов и либраций. Изучение этих физических процессов может привести к такому же резкому сдвигу в понимании природы элементарного химического акта в твердом теле, как изучение динамики столкновений и релаксации возбуждения в понимании механизма газофазных реакций. В связи с этим в обзоре рассмотрены некоторые результаты изучения молекулярных движений и сформулированы задачи таких исследований, наиболее близкие к проблемам физикохимии элементарного акта.

В настоящее время невозможно дать окончательную сводку и интерпретацию особенностей реакций в твердых телах. Неце-

лесообразно также в рамках этого обзора рассматривать состояние количественных теорий элементарного акта, позволяющих вести расчеты ab initio. В то же время обсуждение современного состояния проблемы на качественном уровне и формулировка задач дальнейших экспериментальных исследований возможны и актуальны.

7.2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Кинетические особенности свободнорадикальных реакций в твердых матрицах будем рассматривать лишь в той мере, в какой это необходимо для понимания специфики измерения количественных параметров элементарных реакций. Специальные обзоры, посвященные анализу кинетики реакций в твердых телах, можно найти в литературе [1, 4—9].

7.2.1. КЛЕТОЧНЫЙ ЭФФЕКТ

Характерной особенностью реакций в конденсированных средах является клеточный эффект: образовавшиеся при распаде молекул осколки, обычно свободные радикалы, находятся в плотном окружении молекул матрицы, и выход их в объем затруднен. Этот эффект описывается формулой Франка — Рабиновича:

$$k_1 = k_f k_м/(k_м + k_р) \qquad (1)$$

где k_1 — наблюдаемая константа скорости образования продуктов распада в объеме; k_f — истинная константа скорости распада в «свободном пространстве» (free space); $k_м$ — константа скорости (частота) миграции из клетки; $k_р$ — константа скорости рекомбинации или диспропорционирования в клетке.

Таким образом, $f=k_м/(k_м+k_р)$ есть вероятность выхода из клетки. В твердых матрицах f достигает значений 10^{-2}—10^{-4} [1, 6], так что константа k_1 значительно отличается от k_f, и реакцию следует характеризовать тремя константами: k_f, $k_м$, $k_р$.

Поскольку равновесие в инертной матрице не может сдвигаться, из (1) следует, что обратную бимолекулярную реакцию следует характеризовать константой

$$k_2 = k_д k_р/(k_м + k_р) \qquad (2)$$

где $k_д$ — константа скорости двойных соударений.

Для $k_д$ в стационарном режиме можно использовать [7] известное выражение

$$k_д = 4\pi DR$$

где D — коэффициент относительной диффузии реагентов; R — суммарный радиус соударений.

Константа равновесия k_1/k_2 не может зависеть от $k_м$, т. е. $k_д \sim k_м$. Действительно, в простейшей модели изотропных скачков с частотой $k_м$ константа $k_д=k_м v_{кл}$ (где $v_{кл}$ — объем клетки). Отсюда

$$k_2 = k_м k_р v_{кл}/(k_м + k_р) \qquad (3)$$

Общий вывод из рассматривания простейшей клеточной модели заключается в том, что для мономолекулярных и бимолекулярных реакций в твердых матрицах истинно элементарными реакциями следует считать только реакции I порядка, происходящие в клетке. Связь между константой скорости наблюдаемой реакции II порядка и константой скорости элементарной реакции в клетке дается в соответствии с (3), а именно, простым соотношением $k_2=k_р v_{кл}$.

Для бимолекулярных реакций в объеме могут наблюдаться весьма сложные эффекты, связанные с диффузионным контролем ($k_м<k_р$) и с пространственной корреляцией реагентов; примеры анализа таких ситуаций можно найти в работах [8—10]. В частности, реакция рекомбинации свободных радикалов, образовавшихся под действием излучения на твердые тела, которая ранее считалась простейшей моделью процессов в твердой фазе, в действительности является обычно неэлементарным процессом с весьма сложным кинетическим механизмом, поэтому мы не будем рассматривать ее при обсуждении природы элементарных реакций.

7.2.2. ПОЛИХРОМАТИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Наиболее яркой особенностью кинетики реакций в твердых матрицах является нарушение закона действующих масс — зависимость концентраций от времени не описывается простыми уравнениями реакций I или II порядка. Для реакций в объеме твердого тела такой эффект впервые был обнаружен при исследовании гибели радикалов («ступенчатая» рекомбинация [10, 11]), однако впоследствии оказалось, что это характерно и для истинно элементарных реакций I порядка как в кристаллических, так и в аморфных матрицах [12].

Есть несколько вариантов объяснения «ступенчатой» кинетики, но самым распространенным, по-видимому, является выдвинутое в [13] предположение о кинетической неэквивалентности химически идентичных центров в различных участках твердого тела, впоследствии подтвержденное рядом прямых экспериментов [1, 14, 15]. В этом случае наблюдаемое во времени изменение концентрации является суммой простых кинетических законов (чаще всего экспоненциального вида), соответствующих реакции эквивалентных центров. Такая многочастотная («многоконстантная») кинетика получила название полихроматической (иногда полихронной) и в общем случае

может быть описана выражением

$$c(t) = c_0 \int\limits_{k_{\text{мин}}}^{k_{\text{макс}}} f(kt)\,\varphi(k)\,dk \tag{4}$$

где $f(kt)$ — доля центров, непрореагировавших к моменту времени t; $\varphi(k)$ — функция распределения центров по константам скорости реакции, которые считаются распределенными квазинепрерывно в интервале от $k_{\text{мин}}$ до $k_{\text{макс}}$.

Таким образом, скорость реакции определяется не средней константой скорости, как в жидкой фазе, а функцией распределения $\varphi(k)$ и значениями $k_{\text{мин}}$ и $k_{\text{макс}}$. Если возможен обмен между центрами с разными k, то вместо (4) следует рассмотреть систему балансных уравнений с учетом динамики изменения реакционной способности [14]. В настоящее время установлено, что во многих случаях функция $\varphi(k)$ одна и та же и имеет вид

$$\varphi(k) = [k \ln (k_{\text{макс}}/k_{\text{мин}})]^{-1}$$

что соответствует прямоугольному распределению по энергиям Гиббса активации [3]. Тогда выражение (4) будет иметь вид

$$c/c_0 = A - B \ln t \tag{5}$$

Если $k_{\text{макс}}/k_{\text{мин}} \gg 1$ (широкая дисперсия реакционной способности), а зависимость константы скорости от температуры описывается выражением

$$k = \nu_0 \exp\left(-\Delta G^{\neq}/RT\right)$$

(где $\Delta G^{\neq}$ — энергия Гиббса активации), то

$$A = \frac{\Delta G^{\neq}_{\text{макс}}}{\Delta G^{\neq}_{\text{макс}} - \Delta G^{\neq}_{\text{мин}}}, \qquad B = \frac{RT}{\Delta G^{\neq}_{\text{макс}} - \Delta G^{\neq}_{\text{мин}}}$$

т. е. из кинетической кривой, спрямленной в координатах $c - \ln t$, можно определить весь набор констант скорости элементарных реакций. Более детально вопросы анализа полихроматической кинетики рассмотрены в [1, 4—6, 12—15].

Очевидно, что логарифмический закон (5) выполняется на практике далеко не всегда. В монокристаллах или в аморфных твердых телах при температуре $T > T_{\text{ст}}$ (температура стеклования) во многих случаях регистрируется нормальная экспоненциальная кинетическая кривая. Нередко наблюдается и промежуточная кинетика, описываемая «корневым» законом [10]:

$$c/c_0 = \exp\left(-kt^{\alpha}\right) \tag{6}$$

где $0 < \alpha < 1$, но чаще $\alpha \approx 1/2$.

Математическое моделирование показывает [5], что «корневой» закон (6) может наблюдаться в случае полихроматической кинетики при не очень широком наборе констант скорости. Однако существуют и другие интерпретации «корневого» закона, основанные на эффектах пространственной корреляции в бимолекулярных реакциях или связанные с предположением об изменении в ходе реакции свойств матрицы, влияющих на реакционную способность [16].

7.2.3. КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

Для элементарных химических реакций в твердой фазе характерно и нарушение во многих случаях аррениусовской зависимости константы скорости от температуры, которое к тому же обычно «маскируется», проявляясь лишь в аномальных значениях измеряемых кинетических параметров — предэкспоненциального множителя k_0 и энергии активации E. Компенсационный эффект заключается в том, что экспериментальные значения $\ln k_0$ и E для однотипных реакций изменяются синхронно: например, большие значения $\ln k_0$ компенсируют пропорциональным ростом E.

Стандартное представление константы скорости элементарной химической реакции в виде

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \tag{7}$$

обычно справедливо для кинетики газофазных и жидкофазных реакций; для определения k_0 и E при этом пользуются графиком $\ln k - 1/T$, так что измеряемая таким способом энергия активации равна

$$E_{\text{изм}} = RT^2 (d \ln k/dT)$$

Реальная зависимость $k_0(T)$ вносит вклад в $E_{\text{изм}}$ порядка RT, с такой точностью можно считать, что $E_{\text{изм}} \approx E$. Значения k_0 при этом, как правило, мало отличаются от «нормального» значения 10^{12}—10^{13} c^{-1} и лежат в интервале 10^{10}—10^{15} c^{-1}.

Для реакций в твердых телах складывается совершенно иная ситуация: экспериментальные данные по-прежнему линеаризуют в координатах $\ln k - 1/T$, однако значения E и k_0 часто получаются при этом столь большими или столь малыми, что теряют физический смысл. Например, для реакций радикалов в клетке иногда $E_{\text{изм}} = 120$ кДж/моль, $k_{0,\text{изм}} = 10^{20}$ c^{-1}, в то же время бывают $E_{\text{изм}} = 0$, $k_{0,\text{изм}} = 1$ c^{-1} (см. разд. 7.3.1). Для однотипных реакций при этом выполняется линейная зависимость между $\ln k_0$ (или $\Delta S^{\neq}$ — энтропией активации) и энергией активации E, так что значения k в эксперименте изменяются в пределах одного порядка, в то время как $k_{0,\text{изм}}$ и $\exp(-E_{\text{изм}}/RT)$ изменяются (антибатно) на 5—10 порядков. Уже в ранних кинетических исследованиях было показано [17], что аномальные значения $E_{\text{изм}}$ и $k_{0,\text{изм}}$ являются кажу-

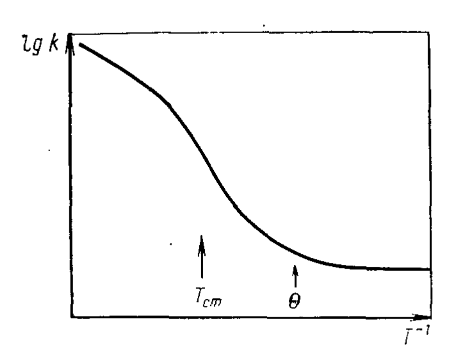


Рис. 7.1. **Ожидаемая зависимость константы скорости реакции от температуры с учетом компенсационного эффекта, туннельного эффекта и эффектов синхронизации.**

(В области $T \approx T_{ст}$ значения $E_{изм} > E$, $k_{0,\,изм} \gg k_0$; в области $T \approx \theta$ значения $E_{изм} < E$, $k_{0,\,изм} \ll k_0$.)

щимися и могут быть объяснены тем, что уравнение (7) в действительности не выполняется. Если предположить, что энергия активации зависит от температуры, то

$$E_{изм} = E - T\,(dE/dT)$$
$$\ln k_{0,изм} = \ln k_0 - \frac{1}{R}\,\frac{dE}{dT} \qquad (8)$$

причем в пределах точности обычного эксперимента отклонение от прямой в координатах $\ln k$—$1/T$ незаметно. Специальный эксперимент, в котором константа скорости гибели стабилизированных радикалов в замороженном бензоле изменялась на 5 порядков, подтвердил существование нелинейной зависимости $\ln k$ от $1/T$ [18]. Другие эксперименты, в которых измеряли константы скорости низкотемпературного переноса водорода, показали [19], что в области 4—77 К происходит выход кривой на плато (интерпретация обсуждена в разд. 7.4.4). Эти результаты сведены на рис. 7.1 в одну обобщенную кривую температурного хода константы скорости элементарной реакции в твердой фазе, которая может в принципе наблюдаться, если следить за реакцией в интервале времен от 10^{-13} до 10^5 с. В эксперименте значение k обычно изменяется на 1—2 порядка, так что отклонение от прямой в координатах $\ln k$—$1/T$ незаметно, но значения $E_{изм}$ могут быть значительно больше или меньше истинных.

Из общих соображений можно полагать, что S-образный перегиб на кривой рис. 7.1 должен наблюдаться в области $T_{ст}$ (стеклование матрицы) или в области фазовых либо структурных переходов, если таковые имеются. Поскольку при этом $dE/dT < 0$ и реакция ускоряется, весьма часто получают сильно завышенные значения k_0 и E. В области $T < T_{ст}$, наоборот, получают заниженные значения k_0 и E, но уже по другим причинам, которые будут рассмотрены в разд. 7.4.2 и 7.4.4.

Таким образом, в твердой фазе обычно измеряется не энергия активации реакции, а определяемый формулой (8) температурный коэффициент $E_{изм}$. Величины $E_{изм}$ и $k_{0,\,изм}$ можно применять для интерполяции значений $k(T)$, но нельзя (если

невозможно провести надежный пересчет $E_{изм}$ к E) использовать непосредственно для анализа природы элементарного акта. Подобная ситуация наблюдается и в физике стеклообразных веществ [19]. Хотя эти соображения считаются общепризнанными [1], они далеко не всегда реально учитываются, поэтому целесообразно рассмотреть в общем виде хотя бы одиндва примера.

Если из экспериментальных данных получено, что энергия активации элементарной химической реакции в твердой матрице совпадает с энергией активации частоты ν_c некоторых локальных колебаний молекулы, то некорректно сразу делать вывод о том, что реакция определяется этими движениями. При нормальных (10^{11}—10^{13} $с^{-1}$) значениях k_0 и ν_0 этот вывод достаточно надежен, при аномальных, но одинаковых k_0 и ν_0 он уже сомнителен, а при аномальных и различных значениях k_0 и ν_0 он, скорее всего, неверен.

Другая часто встречающаяся ситуация — сравнение экспериментальных значений E для одной и той же реакции в жидкой (E_f) и твердой (E_s) фазах. Иногда при этом обнаруживается, что $E_s < E_f$, однако некорректно интерпретировать это без учета k_0 и компенсационного эффекта. Примеры таких ситуаций приведены в следующем разделе.

Таким образом, сильное отклонение экспериментально измеренных значений k_0 от «физически разумных» значений [10^{12}—10^{13} $с^{-1}$ для мономолекулярных реакций, 10^9—10^{10} л/(моль·с) для бимолекулярных] является в большинстве случаев признаком того, что измеренное значение энергии активации также не имеет физического смысла. Более надежным способом установления различных корреляций, относительной реакционной способности и др. является сравнение значений k при постоянной температуре, либо сравнение значений E, пересчитанных по формуле (8) к «нормальному» значению k_0.

Корректный учет компенсационного и клеточного эффектов, полихроматической кинетики является необходимым условием получения достоверных количественных данных об элементарном химическом акте в твердых телах.

7.3. СКОРОСТЬ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

7.3.1. РЕАКЦИИ В РАДИКАЛЬНЫХ ПА́РАХ

Сравнительно давно обнаружено, что даже активные свободные радикалы, образовавшиеся при диссоциации молекул в твердой матрице, достаточно длительное время могут существовать в виде радикальных пар [21]. Регистрация радикальных пар методом ЭПР открыла возможность изучения элементарных, не лимитируемых диффузионным перемещением, бимолекулярных реакций радикалов и ион-радикалов в твердой фазе.

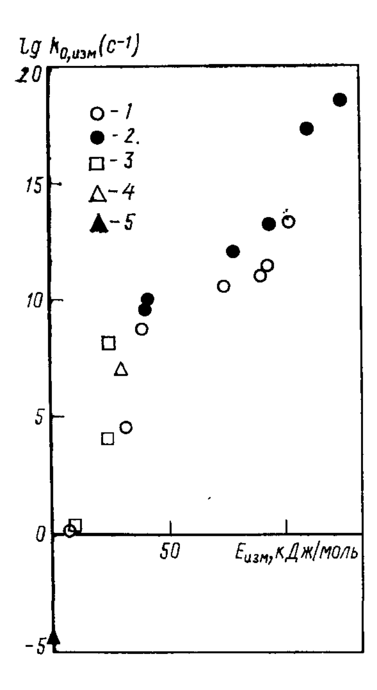


***Рис. 7.2.* Экспериментальные значения $k_{0,\,изм}$ и $E_{изм}$ для реакций радикальных пар в различных органических кристаллах:**
1 — диметилглиоксим [21]; *2* — 2,4-динитрофенол [21]; *3* — бутилпирокатехин с добавками ди-*трет*-бутил-*о*-хинона [22]; *4* — тетрафенилгидразин [12]; *5* — диметилглиоксим при гелиевых температурах [19].

Спектр ЭПР радикальных пар расщепляется вследствие спин-спинового взаимодействия неспаренных электронов, причем расщепления

$$D = \frac{g\beta}{r^3}\,(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (9)$$

где r — среднее расстояние между радикалами; θ — угол между осью радикальной пары и направлением внешнего магнитного поля [21].

Таким образом, открывается возможность изучения кинетики элементарных реакций между частицами с известным расстоянием, а в случае монокристаллов — и с известным положением в кристаллической решетке. Сводка измеренных кинетических констант имеется в [21], некоторые более поздние результаты приведены в [22]. На рис. 7.2 приведены все значения k_0 и E, измеренные для элементарных реакций в кристаллических матрицах (сюда входят реакции переноса атомов Н при замещении или диспропорционировании, а также реакции типа изомеризации и конформационной перестройки радикалов). Видно, что значения k_0 и E меняются в широких пределах и подчиняются компенсационной зависимости между k_0 и E. Наименьшие значения ($k_0 = 10^{-5}$—1 c^{-1}, $E = 0 \div 5$ кДж/моль) наблюдаются для низкотемпературных превращений, в оригинальных работах их объясняют туннельным механизмом реакции [19, 24]. Наибольшие значения ($k_0 \approx 10^{20}$ c^{-1}, $E_{мин} \approx 120$ кДж/моль) характерны для относительно высокотемпературных реакций, и их нужно интерпретировать с учетом соотношения (8).

На рис. 7.2 приведены результаты для реакций, кинетика которых описывается обычно простым экспоненциальным законом. Однако даже для кристаллов иногда наблюдается неэкспоненциальная полихроматическая кинетика, а в застеклованных растворах и полимерах реакции в пáрах практически всегда описываются полихроматической кинетикой [12, 21]. Если в результате применения соотношений (4), (5) найдены «максимальные» и «минимальные» пары значений k_0 и E, то общая закономерность изменения этих величин аналогична наблюдаемой для кристаллов. Например, кинетика рекомбинации дифенилазотных радикалов в поликристаллическом и застеклованном толуоле описывается практически одинаковыми параметрами (в области 77—110 К $k_0 = 10^{12}$ c^{-1}, $E_{мин} = 20$ кДж/моль, $E_{макс} = 40$ кДж/моль). В области расстеклования (110—120 К) наблюдается резкое ускорение реакции выхода из клетки, которая описывается аномальными параметрами: $k_0 = 10^{70}$ c^{-1}, $E = 120$ кДж/моль [12].

Регистрация полихроматической кинетики для реакций в пáрах является прямым доказательством существования кинетической неэквивалентности реагентов на уровне кинетической клетки [12], поскольку такие факторы, как сложность механизма реакции или изменение пространственного распределения реагентов, здесь исключены. Однако и в пáрах такая неэквивалентность может быть связана либо с локальной динамической неоднородностью участков твердого тела (клеток), либо с несколько разным расстоянием между реагентами в клетке.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что расстояние действительно может играть существенную роль; в некоторых случаях наблюдается линейная зависимость между величинами E и r [21]. Однако только эта зависимость не может объяснить происхождения полихроматической кинетики. Например, в работе [23] наблюдали симбатное изменение концентрации пар (ступенчатая кинетика) и расстояния между радикалами в застеклованных растворах (вазелин) пространственно-затрудненных хинонов и фенолов, причем $dE/dr = 70$ кДж/Å. Для аналогичных пар в монокристаллах пирокатехина [22] r не изменяется, но кинетика остается ступенчатой.

Таким образом, дисперсия по динамическим свойствам клеток реально существует и может являться причиной кинетической неэквивалентности и полихроматической кинетики. Следует также отметить, что с помощью радикальных пар впервые была экспериментально показана возможность туннельного переноса водорода в органических твердых телах [19, 24].

Регистрация радикальных пар позволяет изучать не только химические реакции, но и конформационные перестройки радикалов [21]. Например, в кристаллах 2,4-динитрофенола при 160—190 К происходит перестройка CNO-фрагмента иминоксильного радикала, образованного в результате деструкции молекулы 2,4-динитрофенола под действием ионизирующего излучения. При этом ∠CNO изменяется от значения, характерного для молекул нитрофенола, до «равновесного» значения в иминоксильном радикале. Нетривиальным является факт, что такая перегибридизация сама по себе является активационным процессом с параметрами $k_0 = 10^9$ c^{-1}, $E = 40$ кДж/моль. Очевидно, что для радикала в свободном пространстве это превращение было бы практически безактивационным, и его замедление — чисто матричный эффект, демонстрирующий запаздывающую перегибридизацию (см. [1], с. 139).

Аналогичный чисто матричный эффект — замедление реакций гибели радикалов в клетке, обеспечивающее стабилизацию радикальных пар и меняющее соотношение между реакциями рекомбинации и диспропорционирования [5, 21]. По-видимому, целесообразно ввести понятие «косвенный клеточный эффект»: матрица не только замедляет миграцию реагентов из клетки (прямой клеточный эффект), но и существенно изменяет скорость реакции внутри клетки (косвенный клеточный эффект) [5]. Если для реакций рекомбинации оценить уменьшение константы скорости реакции в твердой фазе по сравнению с константой в жидкой фазе (прямых экспериментов такого типа нет), то k_f/k_s достигает огромного значения $\sim 10^{15}$. На выход из клетки, как уже говорилось в разд. 7.2.1, матричный эффект оказывает более слабое влияние (выход уменьшается в 10^2—10^4 раз). Таким образом, косвенный клеточный эффект в действительности является более сильным, чем прямой эффект клетки в обычном понимании этого термина.

7.3.2. РЕАКЦИИ РАСПАДА И ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Истинно мономолекулярными реакциями в твердых матрицах являются процессы диссоциации и изомеризации. Термическую диссоциацию при низких температурах изучать трудно, специальные исследования были проведены на примере распада радикалов •XeF и •KrF в матрицах типа XeF_2, XeF_4 и KrF_4 [25]. Радикалы типа •XeF в «свободном пространстве» неустойчивы (термы основного состояния являются отталкивательными). Если их получать путем радиолиза молекул XeF_2 или XeF_4 в твердой фазе, они стабилизируются в клетке (при 77 K) и начинают диссоциировать (т. е. отщеплять F) при температурах 130—180 K (XeF_4) или 210—250 K (XeF_2). При этом удается наблюдать все кинетические особенности, перечисленные в разд. 7.3.1. Для XeF_2 наблюдается экспоненциальная кинетика гибели со следующей константой скорости (210—250 K): $k=10^9 \exp(-53/RT)$ с$^{-1}$. В более рыхлой матрице XeF_4 радикалы распадаются ступенчатым образом уже при 90 K; в области выше 160 K скорость описывается неэкспоненциальной зависимостью (6). Минимальная энергия активации $E_{мин}=8$ кДж/моль, но при этом $k_0=1$ с$^{-1}$; в то же время «максимальные» значения близки к полученным для матрицы XeF_2, т. е. эффект локальной неоднородности матрицы в XeF_4 проявляется в явном виде. Величины E в XeF_2 и $E_{макс}$ в XeF_4 близки к теплотам сублимации матрицы (56 и 61 кДж/моль)*.

Данные о распаде макрорадикалов в твердых полимерах обсуждены в монографии [1, гл. III], однако их трудно проанализировать с точки зрения природы элементарного акта; не

* Заметим, что здесь использование значений E возможно, так как значение предэкспоненциального множителя k_0 близко к нормальному.

всегда ясно, является ли реакция одностадийной; кроме того, часто приведены только экспериментальные энергии активации, которые, как было сказано, могут не совпадать с истинными.

Кинетика распада низкомолекулярных инициаторов в полимерах исследована весьма детально; сводка констант имеется в [1, 6, 26]. Распад идет с измеримой скоростью обычно при температурах значительно выше $T_{ст}$, поэтому специфика твердой матрицы сказывается не столь сильно. Тем не менее есть примеры четкого компенсационного эффекта: для распада ацетилбензоилпероксида в поливинилхлориде при 337—350 K $k_0=1{,}55\cdot10^{20}$ с$^{-1}$, $E=170$ кДж/моль, а при 363—372 K $k_0=1{,}2\cdot10^{15}$ с$^{-1}$, $E=136$ кДж/моль. Вероятность выхода из клетки (эффективность инициирования) обычно несколько ниже, чем в низкомолекулярных матрицах (см. [1], с. 162), однако различие не превышает 1—2 порядков.

Аналогичные эффекты наблюдаются в реакциях фотодиссоциации молекул в твердых матрицах [27] и в процессах радиационно-химического образования свободных радикалов в твердых телах [28].

Термическая изомеризация и конформационные перестройки радикалов в твердых матрицах наблюдаются достаточно часто: если радикалы образованы при низкой температуре, то при повышении температуры видны изменения их спектров ЭПР или оптических спектров. Однако количественных кинетических данных для этих процессов весьма мало. Интересным примером является превращение алкильных радикалов полиэтилена в аллильные: $k_0=0{,}32$ с$^{-1}$, $E=20$ кДж/моль ([1], с. 147); ввиду низких значений k_0 и E реакцию считают туннельной, хотя она осуществляется при сравнительно высоких температурах.

7.3.3. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Реакции замещения типа

$$R_{(1)} + R_{(2)}H \longrightarrow R_{(1)}H + R_{(2)}$$

(где R_2H — молекулы матрицы) можно рассматривать как элементарные, поскольку процесс осуществляется в «заготовленных» пáрах ($R_{(1)}$ $HR_{(2)}$). К сожалению, в таких реакциях в отличие от реакций в радикальных пáрах обычно невозможно проконтролировать геометрию расположения реагентов. Кроме того, затруднено определение истинного предэкспоненциального множителя k_0, так как неясно, сколько идентичных молекул $R_{(2)}H$ находится вокруг радикала $R_{(1)}$.

Наблюдение реакций такого типа осуществляется методом ЭПР, иногда спектрофотометрически, и соответствующих данных в литературе очень много. В ходе реакции происходит легко интерпретируемая трансформация спектров, соответству-

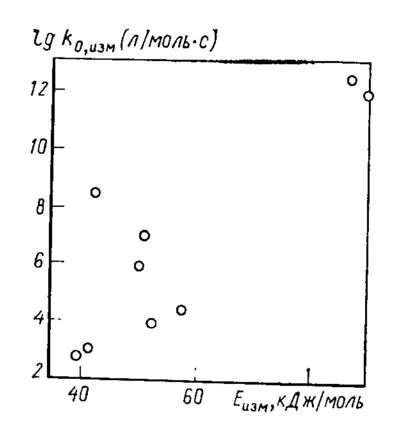


Рис. 7.3. **Экспериментальные значения $k_{0,\,изм}$ и $E_{изм}$ для реакций замещения с участием пероксидных радикалов в полимерах [26].**

ющая превращению радикалов $R_{(1)} \longrightarrow R_{(2)}$. Практически важным классом таких реакций являются реакции макрорадикалов с ингибиторами, поэтому для них измерено достаточно много кинетических констант [1, 6, 14].

Другой важный класс реакций замещения — процессы продолжения окислительной цепи [1, 6, 26]:

$$RO_2 + RH \longrightarrow ROOH + R$$

Кинетические параметры таких реакций, взятые из обзора [26], представлены на рис. 7.3. Как видно, наблюдаются те же феноменологические особенности, которые были выявлены при обсуждении низкомолекулярных реакций в клетке (см. рис. 7.2).

Для значений k_0 и E характерны типичные особенности, перечисленные для реакций в пáрах: полихроматизм и компенсационный эффект.

Для реакций замещения с участием макрорадикалов (либо низкомолекулярных радикалов в полимерных матрицах) обнаружены и изучены два весьма интересных эффекта. Первый из них заключается в нивелировке реакционной способности реагентов (в частности, активности ингибиторов) в элементарных реакциях в твердой фазе по сравнению с таковой в жидкой фазе [6, 14]. Константы скорости реакций в твердых матрицах k_s различаются между собой значительно меньше, чем константы соответствующих реакций в растворе k_f, причем выполняется эмпирическая корреляция

$$k_s \sim k_f^{1/2}$$

Другое проявление этого же эффекта: быстрые жидкофазные реакции замедляются при переходе в твердую фазу значительно сильнее, чем медленные.

Для реакций в низкотемпературных стеклах и кристаллах данных значительно меньше. В этих системах особенно часто наблюдается кинетическая зависимость (6). Изменение концентрации молекул RH позволяет в принципе проверить, имеется ли в данном случае распределение реагентов по реакционной способности. В случае простого распределения величины k универсальной переменной является безразмерное время $k[RH]t$.

Экспериментально это в ряде случаев не выполняется, отсюда делается вывод, что гипотеза «полихроматизма» неверна. Однако, поскольку речь идет о бимолекулярных реакциях, этот вывод не представляется однозначным: опровергается только одна из возможных моделей полихроматизма, в которой разные значения k приписываются разным независимым макроскопическим областям матрицы. В то же время одна из предлагаемых в [16] альтернативных моделей — изменение константы $k(t)$ во времени вследствие какого-то процесса релаксации матрицы — представляется весьма интересной, но нуждается в дальнейшей детализации, а главное — в экспериментальной проверке.

На примере реакций замещения в полимерах, где роль R играли нитроксильные радикалы, продемонстрирован второй эффект — существование корреляции между скоростью реакции и молекулярной динамикой — частотой вращения радикала [26, 29]. Если параллельно измерять скорость вращения нитроксильного радикала методом ЭПР и скорость реакции ингибирования с участием этого радикала, меняя условия реакции за счет пластификации полимера или температуры, то наблюдается хорошая корреляция типа $k_s \sim \nu_c$ в диапазоне частот ν_c от 10^8 до 10^9 $с^{-1}$. В более широком диапазоне изменения ν_c зависимость «запределивается» [29] и имеет вид, показанный на рис. 7.4, *а*.

Особое место среди реакций замещения занимают низкотемпературные реакции, протекающие с близкими к нулю энергиями активации. Помимо уже упоминавшейся реакции переноса водорода в радикальных пáрах [19, 24], в настоящее время имеется около 10 примеров надежного наблюдения «исчезновения», температурной зависимости, качественно описываемого правой частью кривой на рис. 7.1 (см. обзор [30]).

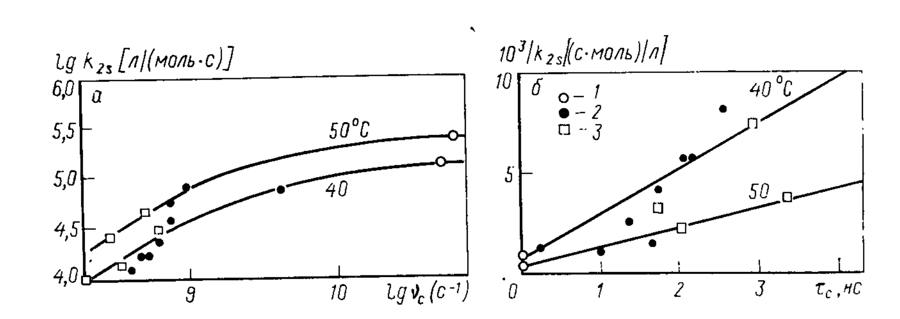


Рис. 7.4. Связь между константой скорости бимолекулярной реакции замещения k_{2s} и частотой вращения радикалов ν_c для реакций нитроксильных радикалов с *трет*-бутилфенолом в координатах lg k_{2s}—lg ν_c по экспериментальным данным [29] (*а*) и в координатах уравнения (24) (*б*) в разных матрицах: *1* — бензол; *2* — полиэтилен; *3* — полипропилен.

7.3.4. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ В ТВЕРДЫХ МАТРИЦАХ

Основываясь на экспериментальном материале о кинетике элементарных свободнорадикальных реакций в твердых матрицах, можно сформулировать ряд общих признаков, отличающих их от реакций в жидкой и газовой фазах.

1. Константы скорости реакций в твердых матрицах, k_s, уменьшаются по сравнению с константами в жидкой фазе, k_f. Реакции рекомбинации и диспропорционирования радикальных пар в клетке становятся медленными или вообще не идут, т. е. замедляются на 10—15 порядков. Реакции замещения в твердых полимерах при 100 °С протекают на 3—4 порядка медленнее, чем в растворе; при более низких температурах это отличие возрастает до 6—7 порядков. Примеров замедления реакций можно привести гораздо больше, причем это замедление не связано ни с диффузионным контролем реакций, ни с особенностями макромолекул. Есть интересные случаи ускорения химических реакций при переходе в твердую фазу (см., например, [31, 32]), однако они обычно не относятся к элементарному акту, а связаны либо с концентрированием (комплексообразованием) реагентов, либо с развитием цепных процессов и механохимическими эффектами. Особо следует выделить реакции, которые протекают в области фазового перехода быстрее, чем в высокотемпературной фазе — в этом случае химическое превращение следует рассматривать как часть кооперативного процесса, и трудно анализировать константы скорости элементарного акта. Заметим, что разная степень замедления различных элементарных процессов может привести к росту выхода какой-либо реакции; такие примеры можно найти в [5].

Что касается абсолютной скорости элементарного химического процесса, то она в твердой фазе в большинстве случаев ниже (сопоставляются, естественно, идентичные химические превращения при одинаковых температурах и давлении).

В твердых матрицах по сравнению с жидкой снижаются не только абсолютные значения k_s, но и интервал их изменения при замене реагента (нивелировка реакционной способности), хотя реакция не лимитируется транспортом реагентов.

2. Скорость реакции в твердых телах существенно зависит от структурного состояния матрицы. В области стеклования наблюдается резкое, на 3—5 порядков, ускорение реакций рекомбинации в пáрах [12]. Небольшие (менее 1% по массе) добавки пластификатора к твердому полимеру вызывают ускорение реакции гибели пероксидных радикалов на 2 порядка [1]. Весьма общим эффектом, как уже говорилось, является различие констант скорости в разных участках формально гомогенных кристаллических и аморфных твердых матриц, приводящее к полихроматической кинетике, при этом максимальная и минимальная константа скорости различаются на много порядков.

3. Как уже отмечалось, при внимательном анализе оказывается, что зависимость константы скорости реакции от температуры часто является неаррениусовской. Измеряемые значения k_0 и E при сравнительно высоких температурах получаются аномально большими, а при низких температурах — аномально малыми. При очень низких температурах проявляются квантовые (туннельные) эффекты; при этом энергия активации может становиться весьма малой, а кинетические изотопные эффекты весьма большими. Заметим, что в жестких матрицах такие эффекты могут проявляться и при умеренных температурах, поскольку точкой отсчета в данном случае является дебаевская температура решетки.

4. Наличие качественной корреляции между константой скорости (в кинетической области) и «жесткостью» или «микровязкостью» среды не вызывает сомнений. Сложнее обстоит дело с количественным описанием этой корреляции. Для элементарных реакций замещения в нескольких случаях пропорциональность между k_s и ν_c — частотой вращения спинового зонда наблюдалась непосредственно [26, 29]. Если использовать косвенные данные, то окажется, что примерно такая же связь проявляется в гораздо большем числе экспериментов. Весьма часто в оригинальных работах говорится о линейной связи между $\ln k_s$ и f — долей флуктуационного свободного объема [27, 28, 33]. Но такая же связь существует между $\ln \nu_c$ и f [34], поэтому независимо от конкретной интерпретации результатов во всех этих случаях можно утверждать, что $k_s \sim \nu_c^m$, где m близко к единице. Примерно так же можно подойти к интерпретации достаточно многочисленных данных о зависимости k_s и ν_c от давления [1, 28, 35]. Зависимость $\ln k_s$ и $\ln \nu_c$ от давления носит феноменологически одинаковый характер:

$$\ln k_s, \qquad \ln \nu_c \sim -p/C$$

где C — коэффициент, характеризующий изменение модуля объемного сжатия с ростом давления.

Отсюда опять-таки независимо от конкретной интерпретации следует, что $k_s \sim \nu_c^m$. Даже при очень низких температурах, когда зависимость $k_s(T)$ может «запределиваться», не исключена прямая корреляция между k_s и ν_c, так как для частоты вращательных реориентаций обнаружен «квантовый» предел [36]. Особенности динамики элементарных реакций в твердых матрицах можно понять, вероятно, только при детальном сопоставлении с кинетикой молекулярных движений.

5. Таким образом, оказывается, что наиболее общим «количественным» выводом из рассмотренных экспериментальных результатов является вывод о наличии в твердой фазе близкой к линейной корреляции между k_s и ν_c. Однако это феномено-

логическое соотношение можно интерпретировать и другим способом. В случае аморфных твердых тел и вязких растворов, когда можно экспериментально измерять кинематическую вязкость η, всегда, опять-таки независимо от конкретной интерпретации этого эффекта, наблюдается пропорциональность между ν_c и $1/\eta$. Такая связь предсказывается гидродинамической моделью Стокса, в соответствии с которой для сферы объема V частота $\nu_c = kT/\eta V$. Гидродинамическая модель плохо предсказывает абсолютные значения (экспериментальные значения обычно выше), отношения частот вращения вокруг разных осей несферических молекул и др., однако пропорциональность между ν_c и $1/\eta$ всегда имеет место [34]. Линейная связь между k_f и ν_c наблюдается и для реакций в жидкой фазе (вязкие растворы) [37].

На первый взгляд вывод о пропорциональности между k_s и $1/\eta$ резко противоречит данным об изменении вероятности выхода из клетки: при переходе в твердую фазу (ниже $T_{ст}$) вязкость меняется на 15 порядков, а вероятность выхода из клетки — на 1—3 порядка [21, 26, 27], но в соответствии с формулой (1) вероятность выхода из клетки определяется отношением двух «твердофазных» констант скорости — k_m/k_p, которые (если учесть косвенный клеточный эффект) обе уменьшаются с ростом вязкости, так что наблюдаемое изменение может представлять собою отношение двух резко уменьшенных констант (см. также разд. 7.4.1).

6. При формулировке рассмотренных основных особенностей реакций в твердых телах мы преднамеренно ограничивались данными, полученными для ограниченного числа элементарных химических реакций*. Анализ литературных данных показывает, что такие же закономерности характерны и для других процессов, «элементарность» которых не доказана: для рекомбинации радикалов [1, 6, 28], для образования радикалов при фотолизе [6, 27] и радиолизе [28], для реакций окисления [1, 26] и др. Это естественно, если специфика макрореакции определяется физикой элементарного акта; в других случаях эта специфика может, конечно, зависеть от макрокинетики — транспорта реагентов, развития цепных реакций, изменения свойств матрицы в ходе реакции и т. д.

Таким образом, отмеченные в пунктах 1—5 качественные и количественные специфические особенности элементарных реакций в твердых телах представляются достаточно общими, поэтому далее целесообразно обсудить, в какой мере они описываются различными моделями элементарных реакций.

* Мы не рассматривали элементарные реакции переноса электрона в твердых матрицах, особенности которых определяются в основном туннелированием; обсуждение физикохимии таких реакций обсуждена в обзоре [38].

7.4. МОДЕЛИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Обсудим здесь лишь качественные модели и построенные на их основе полуэмпирические соотношения, позволяющие оценивать или сравнивать константы скорости элементарных химических реакций в молекулярных твердых телах. Связано это не с тем, что в литературе отсутствуют теоретические работы, посвященные детальному рассмотрению микроскопических моделей элементарного акта. В последние годы таких работ появилось много; они посвящены расчету низкотемпературных химических реакций [40—42], реакций в вязких растворах [37] и в твердых телах [43, 44]. Не будем анализировать результаты чисто теоретических исследований (некоторые из них будут использованы при обсуждении соответствующих моделей), поскольку для решения задач, поставленных в настоящем обзоре, практически достаточно использовать простейшие подходы к описанию элементарного акта, которые уже оправдали себя при интерпретации отдельных групп экспериментальных данных.

В принципе ясно, что строгое рассмотрение моделей реакций в твердых матрицах должно проводиться на основе физики твердого тела. Однако основные разделы физики реальных твердых тел пока также базируются на полуэмпирических моделях (см., например, [20, 39]), поэтому феноменологический подход в описании реакции в твердых телах является вполне оправданным. В настоящее время, пожалуй, только при описании квантовых эффектов в низкотемпературных реакциях [40—42] микроскопический подход к теории оказался более результативным, чем феноменологическое описание.

Среди многочисленных феноменологических моделей, используемых в оригинальных работах для интерпретации специфики элементарного химического акта в твердом теле, можно выделить две большие группы, основанные на концепциях свободного объема и «реорганизации жесткой клетки». Рассмотрим эти модели и возможную связь между ними, а также и другие модели, иногда даже более грубые, чем названные, но позволяющие прогнозировать значения констант скорости реакции в твердой фазе, исходя из экспериментальных данных о реакционной способности реагентов в невязких растворах и о молекулярной подвижности в конкретной матрице.

7.4.1. МОДЕЛИ, ОСНОВАННЫЕ НА КОНЦЕПЦИИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

В физике стеклообразного состояния весьма популярны подходы к интерпретации кинетических явлений, основанные на концепции флуктуационного свободного объема (см. обзор в [20]). Считается, что смещение молекулы возможно, если вблизи ее случайно сосредоточен достаточно большой свободный объем $V \geqslant V^*$ (где V^* — критический свободный объем).

Вероятность такого события из простых соображений о статической независимости флуктуаций равна

$$P(V \geqslant V^*) = \exp(-\gamma V^*/V_f) \qquad (10)$$

где γ — геометрический фактор (обычно $\gamma \approx 1$); V_f — равновесный свободный объем (средний удельный объем, в котором могут происходить смещения ядер).

Для аморфных твердых тел выше температуры стеклования $T_{ст}$ выполняется эмпирическое соотношение

$$V_f(T) = V_f(T_{ст}) + \Delta\alpha(T - T_{ст}) \qquad (11)$$

где $\Delta\alpha = \alpha_f - \alpha_s$ — разность изобарических коэффициентов термического расширения выше и ниже $T_{ст}$.

Свободный объем $V_f(T_{ст})$, отнесенный к объему молекулы, является практически постоянной величиной: $V_f(T_{ст}) \approx 0{,}025$. При $T < T_{ст}$ поведение $V_f(T)$ менее ясно, однако можно предполагать, что по-прежнему выполняется линейное соотношение

$$V_f(T) = V_f(0) + \alpha_s T$$

где $\alpha_s \ll \alpha_f$; $V_f(0)$ — свободный объем при абсолютном нуле, обусловленный только нулевыми колебаниями и дефектами упаковки.

Сравнительно давно было показано [33], что соотношение (10) может быть использовано и для описания реакций в твердых телах, если предположить, что реакция осуществляется только в флуктуационно размягченных клетках, тогда

$$k_s = k_{sf} \exp(-\gamma V^*/V_f) \qquad (12)$$

где k_{sf} — константа скорости в размягченной клетке, близкая константе скорости в жидкой фазе.

Если бы k_{sf} точно совпадала с k в жидкой фазе, то мы имели бы $k_s \sim k_f$, что не согласуется с экспериментом. Поэтому будем считать, что $k_{sf} \neq k_f$, но не зависит от V^* и V_f. В ряде исследований показано [27, 28, 33], что соотношение (12) удовлетворительно описывает зависимость k_s от типа матрицы, температуры или давления.

Активационный объем может быть в принципе найден из зависимости константы скорости от внешнего давления. При повышении давления скорость реакции в твердом теле обычно уменьшается [27, 28], но этот эффект качественно предсказывается любой моделью реакции, связанной с молекулярной подвижностью. Количественно зависимость от давления может быть описана либо формулой (12), для которой изменение свободного объема $V_f(p)$ находят из уравнения состояния, используя изотермический коэффициент сжимаемости β, либо из теории активированного комплекса:

$$k = \nu_0 \exp\left(-\Delta G^{\ddagger}/RT\right) \qquad (13)$$

$$\Delta G^{\ddagger} = E + pV^*$$

Второе слагаемое в выражении для $\Delta G^{\ddagger}$ можно рассматривать как работу образования дырки, необходимой для реакции. Формально и (12) и (13) предсказывают чисто экспоненциальную зависимость от давления (если β, V^* не меняется). В рамках теории активированного комплекса связь между энергиями активации при постоянном давлении E_p и постоянном объеме E_V определяется выражением

$$E_p = E_V + \frac{\alpha}{\beta} V^* T$$

Детальные исследования о влиянии давления на частоты вращательных движений были выполнены авторами работ [35] и проанализированы в [1]. Для вращения низкомолекулярных частиц в полимерах $E_p = 25 \div 65$ кДж/моль, $E_V = 8 \div 20$ кДж/моль ($V^* = 20 \div 50$ см³/моль), т. е. работа образования «дырки» составляет существенную часть энергии активации, так же как и для диэлектрических потерь [11, с. 222]. В [35] показано, что зависимость ν_c от p хорошо описывается свободно-объемным соотношением (12) с учетом зависимости коэффициента α от давления. Объемы активации, определенные в [35], имеют очень большое значение: 1—2 см³/г. Однако нужно иметь в виду, что экспериментальные значения E_V (так же, как и E_p) нельзя считать всегда истинными, иначе зависимость V^* от p приведет к таким же нежелательным эффектам, как и температурная зависимость E_p (см. разд. 7.2.2).

В работе [35] также показано, что $V^*_{пост} > V^*_{вр}$, т. е. для поступательного смещения нужен бо́льший свободный объем. Можно предположить, что замедление реакций внутри клетки (косвенный эффект) определяется активационным объемом реакции $V^*_р \approx V^*_{вр}$, в то время как выход из клетки требует $V^*_р \approx V^*_{пост}$. Тогда вероятность выхода из клетки $f \approx \exp[-\gamma(V^*_{пост} - V^*_{вр})/V_f]$, а текучесть $1/\eta \approx \exp(-\gamma V^*_{пост}/V_f)$, т. е. $f \sim 1/\eta^m$ [где $m = (V^*_{пост} - V^*_{вр})/V^*_{пост} < 1$] и вероятность выхода из клетки в соответствии с экспериментальными данными [27] изменяется гораздо меньше, чем вязкость.

Таким образом, свободно-объемная модель хорошо описывает ряд экспериментальных особенностей элементарных реакций в твердых матрицах. Тем не менее нужно понимать, что экспериментальные данные непосредственно не могут свидетельствовать о преимуществах этой модели, они свидетельствуют только о корреляции между скоростью реакции и подвижностью (см. разд. 7.3.4).

7.4.2. МОДЕЛИ, ОСНОВАННЫЕ НА КОНЦЕПЦИИ РЕОРГАНИЗАЦИИ КЛЕТКИ

Другая группа моделей подходит к проблеме с позиций кристаллической или квазикристаллической структуры матрицы. Клетка мешает осуществлению элементарной реакции, по-

этому необходима дополнительная активация, преодолевающая силы сцепления реагентов в клетке (в приближении чисто молекулярного кристалла — это силы Ван-дер-Ваальса между атомами).

Модель реакции в жесткой анизотропной клетке (модель ориентационного соответствия) предполагает, что ориентация реагентов, соответствующая минимуму энергии, является невыгодной для реакции, т. е. для перехода в благоприятную ориентацию необходимо дополнительное возбуждение [26]. Константу скорости реакции можно записать в виде

$$k_s \approx \nu_0 \exp(-E_f/RT) \exp(-E_{op}/RT)$$

где E_{op} — значение анизотропного потенциала для ориентации, при которой происходит реакция.

Поскольку E_{op} составляет определенную часть полного потенциала вращения молекулы в жесткой анизотропной клетке, из (14) следует, что $k_s \sim k_f \nu_c^m$ ($m \leqslant 1$), т. е. наблюдается близкая к пропорциональной связь между константой скорости реакции и частотой вращения молекулы [26].

Более строгий расчет по этой же модели дает следующий результат [45]:

$$k_s = k_f \frac{\exp[-(E_{op} + {}^1/_2 V_0)/RT]}{J_0(V_0/2RT)} \quad (14)$$

где V_0 — потенциальный барьер вращения; $J_0(x)$ — функция Бесселя нулевого порядка.

Формула (14) правильно описывает предельный переход $k_s \rightarrow k_f$ при высоких температурах или низких барьерах вращения.

В другом варианте модели ориентационного соответствия рассматривается ступенчатая ориентация реагентов в клетке:

$$\mathrm{A+B} \overset{\nu_м}{\rightleftharpoons} [\mathrm{A+B}] \overset{\nu_{вр}}{\rightleftharpoons} [\mathrm{A+B}]_1 \rightleftharpoons \ldots \rightleftharpoons [\mathrm{A+B}]_n \xrightarrow{k_f} \text{Продукты}$$

$$[\mathrm{A+B}]_1 \overset{\nu_м}{\rightleftharpoons} \mathrm{A+B}; \quad [\mathrm{A+B}]_n \overset{\nu_м}{\rightleftharpoons} \mathrm{A+B}$$

где $\nu_{вр}$, $\nu_м$ — частоты вращения в клетке и трансляционного перемещения из клетки соответственно.

Константа скорости реакции в этом случае составляет [1]

$$k_s = k_f \left(\frac{\nu_{вр}}{\nu_{вр} + \nu_м}\right)^n$$

Все модели такого типа предсказывают пропорциональность между константами скорости в жидкой и твердой фазах: $k_s \rightarrow k_f$, что не согласуется с имеющимися (правда, пока немногочисленными) экспериментальными результатами, изложенными в разд. 7.3.3.

В литературе обсуждены также модели типа «сферы с черным пятном», относительная площадь пятна характеризует долю ориентаций, благоприятных для реакции [14]. Такая модель может объяснить нивелировку активности в твердой матрице ($k_s \sim k_f^{1/2}$), но при условии, что за время контакта в клетке молекула проворачивается на небольшой угол. Однако на основании этой модели нельзя предсказать связь между k_s и ν_c.

Несколько иной подход к учету влияния клетки (модель «жесткоупругой» клетки) развит в работах [5, 46]. В [46] высказано предположение о «запаздывании» структурной релаксации: акты химической реакции и перегибридизация, затрудненная жесткой клеткой, разделены во времени, что приводит к увеличению истинной энергии активации. Чисто качественно эта модель объясняет многие факты [1], но ее трудно описать на уровне эквивалентной кинетической схемы, допускающей сопоставление с экспериментом.

Структурную релаксацию клетки, во время которой происходит необходимая перегибридизация и смещение реакционных групп, можно попытаться понять в рамках модели реорганизации клетки [5] по аналогии с моделью реорганизации растворителя, которая удачно использована для интерпретации процессов переноса электрона в растворах [47]. Если предположить, что термы исходных продуктов и реагентов квадратично зависят от смещения координаты реакции, то энергия

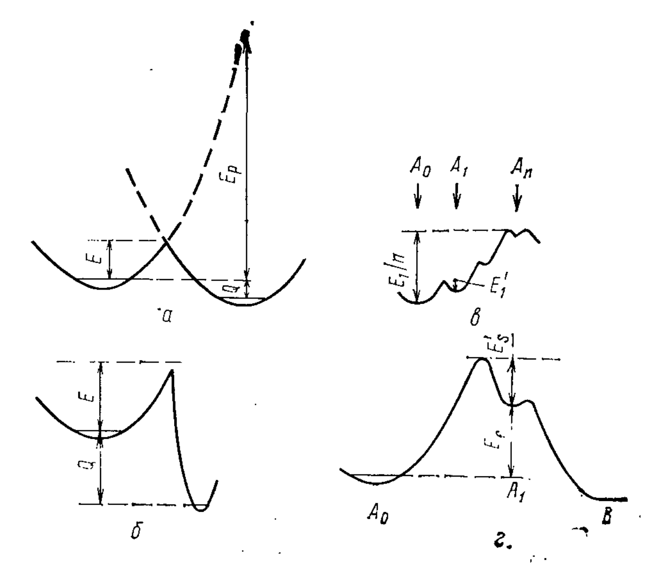


Рис. 7.5. Профили потенциальной энергии (или энергии Гиббса) для разных моделей реакций в клетке:

а — модель реорганизации жесткой клетки для реакций замещения; *б* — то же, для реакции рекомбинации; *в* — стадийная (каталитическая) модель; *г* — двухстадийная модель клеточного эффекта.

активации может быть записана следующим образом [5]. Для реакций типа замещения (рис. 7.5, *а*) она равна

$$E = (E_p \pm Q)^2/4E_p \qquad (15)$$

где Q — тепловой эффект (или разность энергий Гиббса); E_p — энергия реорганизации клетки, т. е. энергия, необходимая для смещения всех атомов в положение, соответствующее «отрелаксировавшей» клетке, содержащей продукты реакции (сюда входит и энергия электронных взаимодействий реагентов и энергия деформации клетки, связанной с реагентами межмолекулярными взаимодействиями).

Для реакций типа рекомбинации (рис. 7.5, *б*)

$$E = E_p\left(1 - 2\sqrt{Q/E_p'}\right)$$

где E_p — энергия реорганизации клетки при рекомбинации; E'_p — то же при диссоциации ($E'_p \gg E_p$).

В этой модели влияние матрицы на элементарный акт учитывается в E_p, что позволяет качественно объяснить полихроматизм и предсказать некоторые корреляционные соотношения [5]. При $Q < E_p$ можно использовать линейное соотношение

$$E = {}^1/_4 E_p \pm {}^1/_2 Q \qquad (16)$$

Заметим, что энергию реорганизации при этом приближенно можно записать также в виде суммы

$$E = E_{p.вн} + {}^1/_2 \alpha x^2$$

где $E_{p.вн}$ — энергия, связанная с преодолением внутримолекулярных сил; α, x — соответственно коэффициент упругости и смещение обобщенной координаты реорганизации клетки.

Постараемся проследить связь между разными моделями элементарного акта в твердой матрице, поскольку ясно, что при достаточно строгом подходе такая связь должна существовать. Для этого учтем, что даже в рамках простейшей модели активированного комплекса условие осуществления реакции в клетке можно сформулировать как достижение некоторого критического смещения (длины связи, конформационного угла или в общем виде — координаты реакции x^*), тогда константа скорости

$$k_s = \nu_0 \exp\left[-(x^*)^2/\langle x^2\rangle\right] \qquad (17)$$

где $\langle x^2\rangle$ — среднеквадратичное флуктуационное смещение координаты.

Если связанная с изменением координаты x энергия $E = \frac{1}{2}\alpha x^2$, то

$$\langle x^2\rangle = 2kT/\alpha$$

и формула (17) совпадает с обычной формулой теории активированного комплекса.

В кристаллическом состоянии свободный объем также связан с величиной $\langle x^2\rangle$, поскольку незанятый и флуктуационный

объемы кристалла пропорциональны (даже при плотнейшей упаковке) собственным объемам молекулярных фрагментов. Поэтому должна существовать симбатная зависимость между V_f и $\langle x^2\rangle$, и, вероятно, при правильном учете всех факторов формулы (12) и (17) окажутся идентичными. Поясним это на простом примере. Пусть для реакции необходимо отклонение С—Н-связи на определенный угол φ, т. е. координата реакции $x = \varphi$, $\langle\varphi^2\rangle = 2kT/\alpha$ и энергия активации $E = \frac{1}{2}\alpha(\varphi^*)^2$. Попробуем определить свободный объем через φ, α. Будем считать, что конус с растровым углом $\varphi_0 = \langle\varphi^2\rangle^{1/2}$ — это занятый объем, тогда дополнительная энергия, нужная для уменьшения φ_0 на величину $\varphi_1 \ll \varphi_0$, будет

$$\Delta E \approx \alpha\varphi_0\varphi_1$$

Среднее смещение относительно «занятого» конуса

$$\bar{\varphi}_1 = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\alpha\varphi_0\varphi_1}{kT}\right) d\varphi_1 = \frac{kT}{\alpha\varphi_0}$$

и дополнительный объем, который по высказанным выше соображениям можно соотносить с флуктуационным свободным объемом, будет равен

$$V_f = 2\pi R_0^2 r_0 \varphi_0 \bar{\varphi}_1 = 2\pi R_0^2{\cdot}{}_0 kT/\alpha$$

где R_0 — длина связи (образующая конуса); r_0 — линейный размер атома Н (длину связи R_0 считаем неизменной).

В рамках свободно-объемной модели для осуществления реакции нужен объем $V^* = \pi(R_0\varphi_0^*)^2 r_0 = \pi R_0^2 r_0 \langle(\varphi^*)^2\rangle$. Таким образом

$$V^*/V_f = \frac{\alpha\,\langle(\varphi^*)^2\rangle}{2kT} = \frac{E}{RT}$$

и скорости реакций, вычисленные по формулам (12) и (17), совпадают. С ростом внешнего давления уменьшается общий объем и увеличиваются частоты межмолекулярных колебаний [39]; это эквивалентно увеличению α и падению константы скорости, определяемой соотношением (17).

В некристаллических матрицах выше $T_{ст}$ флуктуационный свободный объем начинает возникать по более эффективному механизму зарождения дырок и увеличивается более резко (см. [20]). Однако и в этом случае доказана практическая эквивалентность активационных и свободно-объемных моделей описания вязкого течения [20]. Применительно к проблемам химической кинетики преимущество свободно-объемной модели заключается лишь в том, что она позволяет использовать многократно подтвержденное эмпирическое соотношение (11) и, в частности, на основе этого соотношения объясняет, почему

при $T > T_{ст}$ истинная энергия активации уменьшается, а измеряемая в соответствии с (8) растет. Кроме того, зависимость частот движения и константы скорости от давления при использовании «свободно-объемной формулы» (12) интерпретируется более наглядно.

Тем не менее пока остается неясным, каков физический смысл активационного объема V^*. Как в действительности осуществляется реакция — путем деформации жесткой клетки либо за счет редких флуктуационных размягчений клетки — можно решить, только минимизируя полную энергию Гиббса активации; вклад энергии реорганизации клетки $E_р$ будет, очевидно, падать с ростом свободного объема V^*:

$$\Delta G^{\neq} = E + \gamma RT \frac{V^*}{V_f} = E_0 + E_р(V^*) + \gamma RT \frac{V^*}{V_f} \qquad (18)$$

Оптимальное значение V^*, полученное из условия

$$d\Delta G^{\neq}/dV^* = 0$$

будет зависеть от температуры и давления, соответственно и $\Delta G^{\neq} = \Delta G^{\neq}(T, p)$. Для количественных оценок необходимо построение микроскопической модели реакции, задающей зависимость $E_р(V^*)$.

7.4.3. ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ ПРОХОЖДЕНИЯ БАРЬЕРА

Теоретическая модель элементарного акта, из которой непосредственно следует связь между скоростью реакции и молекулярной подвижностью в матрице, была предложена 45 лет назад Крамерсом [48], но до последнего времени редко использовалась. В этой модели прохождение через параболический барьер рассматривается как диффузионное движение в вязкой среде*. Результат, если использовать обозначения [37] и сделать несущественные для нас упрощения, записывается следующим образом:

$$k = [(\xi^2/4 + \nu_0^2)^{1/2} - \xi/2] \exp(-E/RT)$$

где $\nu_0 = (\alpha/m)^{1/2}$ — частота колебаний в параболической яме; ξ — коэффициент трения, пропорциональный вязкости (для сферы массы m и радиуса r_0 $\xi = 6\pi r_0 \eta/m$).

В невязкой среде ($\xi \ll \nu_0$) $k = k_f = \nu_0 \exp(-E/RT)$, что эквивалентно модели активированного комплекса; в вязкой среде ($\xi \gg \nu_0$):

$$k = k_s = \frac{m\alpha}{12\pi^2 r_0^2 \eta} \exp(-E/RT)$$

* В современной интерпретации эта модель обобщается: прохождение через барьер рассматривается как движение в пространстве конформаций (см. обсуждение в работе [37]).

В рамках такой же модели для движения сферы в вязкой среде частота вращения

$$\nu_c = 3kT/(4\pi r_0^3 \eta)$$

поэтому

$$k_s = A\nu_c k_f \qquad (A = m\alpha/(12\pi^2 r_0^2))$$

Таким образом, константа скорости процесса в жесткой матрице $k_s \sim \nu_c k_f \sim k_f/\eta$. Это соотношение было экспериментально подтверждено при исследовании кинетики конформационных переходов макромолекулы в вязких растворах [49]. В этом случае константа скорости при большой вязкости составляет:

$$k_s = \frac{\alpha}{12\pi^2 a \sum r_i^2 \eta_0} \exp\left(-\frac{E^* + E_\eta}{RT}\right) \qquad (19)$$

где η_0, E_η — предэкспоненциальный множитель и энергия активации вязкости соответственно; r_i — радиус вращения i-го атома; a — его размер; E^* — барьер конформационного перехода (внутреннего вращения) (при наличии химической реакции E^* — ее энергия активации).

Из (18) и (19) следует, что переход в вязкую среду не должен изменять относительную реакционную способность ($k_s \sim k_f$), что противоречит имеющимся экспериментальным данным (см. разд. 7.3.4). Однако в целом модель Крамерса дает возможность описывать особенности реакций в твердой фазе не хуже, чем свободно-объемные модели. В то же время она допускает «усовершенствование» с целью получения более строгих расчетов [37].

7.4.4. МОДЕЛИ, УЧИТЫВАЮЩИЕ ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ

Поскольку для туннельного прохождения барьера имеется несколько вариантов теоретических расчетов, хорошо описывающих эксперимент [30, 40, 42], остановимся лишь на качественном обсуждении вопросов, связанных с измерением кинетических параметров. Константу скорости туннельной реакции обычно удобно представить в виде (7), но тогда энергия активации будет эффективной величиной, уменьшающейся при понижении температуры от $E_{эфф} = E$ («классическая» реакция) до $E_{эфф} = 0$ (полностью туннельная реакция). Поскольку $dE_{эфф}/dT < 0$, то во всей области промежуточных температур мы будем измерять заниженные значения $E_{изм}$ и $k_{0,\,изм}$, которые, однако, не эквивалентны получаемым из теории значениям $E_{эфф}$ (и $k_{эфф}$), а связаны с ними соотношениями компенсационного эффекта (8). Правая ветвь кривой на рис. 7.1 отражает отрицательный компенсационный эффект, который может быть вызван туннелированием. Однако примерно такой же эффект исчезновения температурной зависимости может быть вызван в принципе и другими причинами, поэтому близкие к ну-

лю экспериментальные энергии активации сами по себе не являются доказательством туннельного осуществления элементарного акта.

В качестве совсем грубой иллюстрации рассмотрим, как скажется на измеряемых величинах зависимость эффективной энергии активации от температуры вида

$$E_{эфф} = ET/(T+\theta) \qquad (20)$$

где E — истинная энергия активации; θ — «квантовая» температура, пропорциональная колебательной температуре для локальных колебаний или дебаевской температуре для коллективных колебаний.

Соотношение (20) можно получить из (17) путем следующих упрощенных рассуждений: пусть среднеквадратичное смещение складывается из «классической» части, равной $2kT/\alpha$ [см. (17)], и амплитуды нулевых колебаний $\delta_0^2 = 2k\theta/\alpha$, тогда константу скорости можно записать в виде

$$k = \nu_0 \exp[-E/R(T+\theta)]$$

откуда следует (20).

Используя соотношение (20), получим, что измеряемая энергия активации падает с температурой значительно резче, чем эффективная:

$$E_{изм} = E_{эфф} - T\frac{dE_{эфф}}{dT} = E\left(\frac{T}{T+\theta}\right)^2 \qquad (21)$$

Исходя из данных, приведенных на рис. 7.2 для переноса атома водорода в радикальных парах, находим:

$$k_s(T \longrightarrow 0) = \nu_0 \exp(-E/R\theta) = 3\cdot10^{-5}\ с^{-1}$$

откуда при $E=6$ кДж/моль [24] и $\nu_0 = 10^{13}$ с$^{-1}$ получим: $\theta = 190$ К. Далее, используя (8) и (21), имеем для той же реакции в области $T \approx 80$ К: $E_{эфф} = 25$ кДж/моль, $E_{изм} = 10$ кДж/моль; последнее значительно ближе к экспериментальному значению 6 кДж/моль (см. рис. 7.2). Конечно, формула (20) является слишком грубой аппроксимацией, и цель проведенных оценок показать только, что с экспериментом надо сравнивать не теоретическое значение $E_{эфф}$ (или $k_{0,\,эфф}$), а величины $E_{эфф} - T(dE_{эфф}/dT)$ и $\ln k_{0,\,эфф} - (1/R)dE_{эфф}/dT$.

Характерной чертой появившихся в последнее время моделей является учет межмолекулярных колебаний [40, 41], в противоположность более старым моделям, в которых рассматривается статическое туннелирование с определенных уровней [19, 24, 30]. Динамические модели лучше описывают экспериментальные данные, подтверждая тем самым, что для туннельных реакций в твердых матрицах также важен учет молекулярных движений. Поскольку для туннелирования существенно наличие резонансного уровня в терме продуктов, молекулярные реориентации в низкотемпературных стеклах могут рассматриваться как резонансные переходы, для которых также должен наблюдаться квантовый низкотемпературный предел. Медленная, практически не зависящая от температуры, реориентация больших молекул — комплексов пространственно затрудненных хинонов и фенолов — была экспериментально обнаружена в работе [22].

7.4.5. СТАДИЙНАЯ (КАТАЛИТИЧЕСКАЯ) МОДЕЛЬ

На первый взгляд такая модель кажется абсурдной, поскольку под элементарным актом подразумевается одностадийный процесс. Однако в твердой фазе одностадийное химическое превращение фактически часто является многостадийным процессом, проходящим через несколько метастабильных состояний кинетической клетки. В химической кинетике уже давно привыкли к тому, что многостадийное превращение часто оказывается более выгодным (с позиций реализации максимальной скорости), чем одностадийное. Попробуем убедиться, что для «физических» превращений можно ожидать того же.

Рассмотрим крайне упрощенную модель реорганизации упругой клетки, состоящую в том, что некоторый ее элемент (атом, молекула или функциональная группа) должен сместиться на величину q, так что его координата изменится от x_1 до $x_2 = x_1 + q$, при этом потенциальная энергия изменится на $E_1 = \alpha q^2$ (где α — константа упругости данной связи). Допустим также, что такое смещение может осуществиться за счет меньших смещений других элементов клетки на величину q/n, тогда затрата энергии $E_n = n(1/2)\alpha(q/n)^2 = E_1/n$ будет существенно меньше. Эта модель в самом грубом варианте соответствует разным способам растяжения (сжатия) цепочки из $n+1$ атомов на величину q; при этом самым невыгодным является растяжение только одной связи, а самым выгодным — равномерное распределение смещения по всем связям. Поскольку параболическая зависимость энергии от смещения (или обобщенной координаты реакции) является весьма распространенным случаем, можно полагать, что мы качественно моделируем достаточно реальный процесс реорганизации системы из многих атомов. Предположение о полной эквивалентности всех атомов является, конечно, малооправданным. Однако даже такая упрощенная модель правильно отражает суть дела: снижение энергии связано с уменьшением вероятности смещения, поскольку все n атомов должны отклониться в одну сторону. Частота реализации такого смещения равна

$$\nu_n = \nu_0 (1/2)^n \exp\left(-\frac{E_1}{nRT}\right)$$

и снижение энергии активации компенсируется снижением предэкспоненциального множителя. Посмотрим, какое значе-

ние является оптимальным. Из условия максимума

$$d \ln \nu_n / dn = 0$$

получаем:

$$n = (E/RT \ln 2)^{1/2}$$

Поскольку обычно $E/RT = 10 \div 20$, то $n \approx 5$. Максимальная скорость процесса при этом

$$\nu_n = \nu_0 \exp[-\gamma (E/RT)^{1/2}]$$

где $\gamma = 2\sqrt{\ln 2} = 1{,}7$.

Частота ν_n может рассматриваться как константа скорости некоторого синхронного многочастичного перехода в твердой матрице. Температурная зависимость скорости такой реакции гораздо слабее аррениусовской и имитирует туннельную реакцию ($E_{изм} \to 0$, $k_{0,\,изм} \ll 10^{13}$ с$^{-1}$). Более строго модель таких «концертных» превращений рассмотрена в работе [43]. К сожалению, в этой более строгой модели энергия активации концертной реакции E_n является неопределенным параметром, что не позволяет осуществить оценки оптимальной синхронизации. Если же допустить, что $E_n \approx E_1/n$, то в случае $E/RT \gg 1$ значение n будет больше. Качественный вывод сохраняется: участие многих смещений в реорганизации клетки является выгодным, но при сравнительно небольшом числе одновременно меняющихся координат. Ускорение процесса по сравнению с простым при этом равно

$$\frac{\nu_n}{\nu_1} \approx \exp\left\{\left(\frac{E}{RT}\right)^{1/2}\left[\left(\frac{E}{RT}\right)^{1/2} - \gamma\right]\right\} \approx 10^4 \text{ при } E/RT = 15$$

Таким образом, участие в элементарном акте одновременно нескольких связей может оказаться выгодным. Сходные предположения об «оптимальном» движении в элементарном акте каталитических реакций высказаны в работе [3].

Рассмотренный синхронный процесс превращения по-прежнему является одностадийным. Многостадийный процесс может осуществляться, если в результате смещения одного атома (группы) образуется метастабильная конфигурация, которая существует достаточно длительное время (по сравнению с 10^{-13} с). Тогда эквивалентная кинетическая схема (см. также рис. 7.5, *в*) будет следующей:

$$A_0 \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftarrows}} A_1 \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftarrows}} \ldots A_{n-1} \xrightarrow{k_+} A_n$$

где все константы скорости элементарного смещения в одну сторону можно считать равными.

Скорость такого многостадийного последовательного превращения в стационарном режиме легко вычислить, используя принцип сложения кинетических сопротивлений (времен последовательных превращений).

Для эффективной константы скорости получаем:

$$\frac{1}{k_{эфф}} = \frac{1}{k_+}\sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{k_-}{k_+}\right)^i = \frac{1}{k_+}\,\frac{(k_-/k_+)^n - 1}{(k_-/k_+) - 1}$$

Изменение энергии в этом многоступенчатом процессе можно представить, как набор полной энергии активации E_1/n за счет малых ступенек. Если n достаточно велико и $k_-/k_+ \gg 1$, то

$$k_{эфф} = k_+ (k_+/k_-)^{n-1}$$

Очевидно, что в рассматриваемом приближении

$$k_+ = \nu_0 \exp\left[-\frac{(E_1/n^2) + E'}{RT}\right], \qquad k_+/k_- = \exp\left(-\frac{E_1}{n^2 RT}\right)$$

$$k_{эфф} = \nu_0 \exp\left[\frac{(E_1/n) + E'}{RT}\right]$$

Энергия активации E', как видно из рис. 7.5, *в*, не может превышать E_1/n^2, т. е. чем больше n, тем больше выигрыш в скорости процесса:

$$\frac{k_{эфф}}{\nu_1} \approx \exp\left[\frac{E_1(1 - 1/n)}{RT}\right]$$

Таким образом, асинхронное постадийное осуществление элементарного акта оказывается еще более выгодным, чем «концертная» реакция (не нужны «энтропийные затраты» на синхронизацию). Следовательно, если на пути реакции реализуются метастабильные состояния, то процесс идет быстрее, причем чем больше промежуточных состояний, тем лучше. Другими словами, в матрице осуществляется как бы каталитический процесс: фиксация промежуточных состояний клетки позиций кинетики эквивалентна образованию каталитического комплекса, снижающего барьер реакции (в пределе — в n раз, где n — число промежуточных состояний).

7.4.6. ДВУХСТАДИЙНАЯ МОДЕЛЬ КОСВЕННОГО КЛЕТОЧНОГО ЭФФЕКТА

Для того чтобы понять, существуют ли реально рассматриваемые метастабильные состояния клетки, лежащие на пути конкретной реакции, нужны расчеты потенциальной энергии различных конформаций кинетической клетки, состоящей из большого числа атомов. Такие полуэмпирические расчеты (с использованием атом-атомных потенциалов) в принципе возможны [37], но до настоящего времени не проводились. Однако из общих соображений можно предположить, что по меньшей мере одно метастабильное состояние на пути химической реакции в жесткой клетке существует и соответствует примерно конфигурации активированного комплекса данной реакции в «свободном пространстве» (или в жидкой фазе).

Действительно, вне клетки такое состояние соответствует минимуму потенциальной энергии по всем степеням свободы комплекса, кроме координаты реакции. С учетом взаимодействия с клеткой это состояние уже не является точкой перевала (она лежит выше), однако в соответствии с высказанными выше соображениями кинетически выгоднее пройти через относительно стабильное состояние «бывшего» активированного комплекса. Поэтому изменение энергии вдоль пути реакции мы представим как кривую с одним промежуточным минимумом, уровень которого соответствует энергии активации реакции в свободном пространстве или в жидкой фазе (рис. 7.5, *г*). Барьер между конечным состоянием и промежуточным комплексом больше E_f на малую величину δE_f, достаточную для того, чтобы время жизни в яме было велико по сравнению с 10^{-13} с; скорость процесса от величины δE_f, как мы увидим, при таких условиях не зависит.

Эквивалентная кинетическая схема

$$A_0 \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftarrows}} A_1 \xrightarrow{k_p} B$$

в точности соответствует схеме клеточного эффекта (в данном случае — косвенного). Формула (1) для данной схемы может быть записана в виде

$$k_s = k_p \frac{k_+}{k_-} \frac{1}{1 + (k_p/k_-)} \qquad (22)$$

В рамках рассмотренной выше модели реорганизации клетки величину дополнительного релаксационного барьера активации E_s' (см. рис. 7.5, *г*) можно оценить, используя соотношения (15) и (16):

$$E_s' = {}^1/_4 E_p - {}^1/_2 E_f$$

где E_f — величина барьера (или энергии активации) в жидкой фазе; E_p — энергия реорганизации клетки, необходимая для ее релаксационной перестройки ($E_p > E_f$).

В отсутствие химической реакции ($E_f = 0$) скорость перестройки клетки (средняя частота молекулярных движений) может быть представлена в виде

$$\nu_c = 1/\tau_c = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_p}{4RT}\right)$$

Далее для элементарных констант, входящих в (22), можно записать:

$$k_\pm = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_p}{4RT} \mp \frac{E_f}{2RT}\right)$$

$$k_f = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right), \qquad k_p \approx \nu_0$$

Подставив приведенные выражения для k_+, k_-, k_p, k_f в (22), окончательно получим [50]:

$$k_s = k_f/[1 + (\nu_0 k_f)^{1/2} \tau_c] \qquad (23)$$

Выражение (23) совпадает с константой скорости жидкофазной химической реакции k_f при малых τ_c, а в пределе для твердого тела имеем:

$$k_s = \nu_c (k_f/\nu_0)^{1/2} \qquad (24)$$

что качественно передает не только зависимость константы скорости химической реакции в твердой матрице от времени перестройки (корреляции молекулярных движений) τ_c, но и эффект нивелировки реакционной способности ($k_s \sim k_f^{1/2}$). Выполнение экспериментальной зависимости k_s от τ_c в координатах уравнения (23) показано на рис. 7.4, *б*. Если учесть, что предэкспоненциальные множители для константы скорости химической реакции $k_f^{(0)}$ и частоты движений $\nu_c^{(0)}$ могут быть различными, то вместо ν_0 в (23) и (24) следует подставить $\nu_0 = (\nu_c^{(0)})^2/k_f^{(0)}$.

Двухстадийная модель косвенного клеточного эффекта, несмотря на крайне упрощенный подход, качественно правильно отражает практически все сформулированные в разд. 7.3.4. особенности элементарных реакций в молекулярных твердых матрицах. Это позволяет надеяться, что полученное в рамках этой модели полуэмпирическое соотношение (23) может быть использовано для оценки реакционной способности свободных радикалов и молекул в твердой фазе.

7.5. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В ТВЕРДЫХ МАТРИЦАХ

При обсуждении в разд. 7.4 физических моделей элементарного акта мы, по существу, уже рассматривали некоторые примеры «прогнозирования» реакционной способности в твердых матрицах. Действительно, любая удачно найденная корреляционная зависимость между константой скорости реакции в твердой фазе k_s и экспериментально измеряемым параметром матрицы — свободным объемом, вязкостью (см. разд. 7.4.1), временем корреляции молекулярных движений (см. разд. 7.4.5) — может быть использована для оценки величины k_s определенной реакции. Особенно удобной в этом отношении представляется нам двухстадийная модель косвенного клеточного эффекта, связывающая k_s с константой скорости той же реакции в жидкой фазе k_f и частотой ν_c молекулярных движений, ответственных за перестройку клетки [формула (23)].

Поскольку особый интерес представляют бимолекулярные реакции замещения в твердых матрицах (ингибирование, про-

должение окислительной цепи и др.), формулу (23) следует записать в виде

$$k_{2s} = \frac{k_{2f}}{1 + (\bar{v}_0 k_{2f})^{1/2} \tau_c / V_{кл}{}^{1/2}} \quad (25)$$

где $V_{кл}$ — объем клетки (см. разд. 7.2.1). Обычно для оценок можно полагать $V_{кл} \approx 10^{-20}$ см^3=6 л/моль.

Для проверки соотношения (25) наиболее подходящими являются данные работы [29], в которой параллельно измеряли константу скорости реакции радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксипиперидин-1-оксила с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом, и вращательную подвижность радикала в разных матрицах. Спрямление полученных зависимостей в координатах уравнений (23) или (24) показано на рис. 7.4, *б*. Теперь проверим возможность оценки абсолютных значений k_{2s}. По данным [9], при 50 °С $k_{2f}=2{,}3\cdot 10^5$ л/(моль·с) (раствор в бензоле). Для полипропилена методом ЭПР измерено $\tau_c=3$ нс. Полагая $\nu_0=10^{13}$ с$^{-1}$ и $V_{кл}=6$ л/моль, из (24) получим: $k_{2s}=2\cdot 10^4$ л/(моль·с); экспериментальное значение $k_{2s}=2{,}5\cdot 10^4$ л/(моль·с). При 40 °С такие же оценки (но k_{2f} и τ_c другие) дают совпадающие значения $k_{2s}=10^4$ л/(моль·с).

Таким образом, в данном случае уравнение (25) можно с успехом использовать для прогнозирования реакционной способности в твердой фазе.

Рассмотренный пример является особенно удачным, поскольку экспериментально измерялась частота движений того же радикала, который вступал в химическую реакцию. В других случаях можно столкнуться с таким обстоятельством, что уравнение (25) будет хорошо выполняться, но расчет абсолютных значений дает не совпадающие с экспериментом результаты. Причину этого прежде всего следует искать в том, что существует универсальная зависимость типа $\nu_c \sim 1/\eta$ для различных молекулярных движений в данной матрице (см. разд. 7.3.4). Поэтому времена корреляции движений разного типа связаны простой зависимостью $\tau_c'=b\tau_c$ (где b — безразмерный параметр). Тогда в уравнении (25) вместо τ_c следует писать $b\tau_c$:

$$k_{2s} = \frac{k_{2f}}{1 + (\bar{v}_0 k_{2f})^{1/2} b\tau_c / V_{кл}{}^{1/2}} \quad (26)$$

Линейная зависимость $1/k_{2s}$ от τ_c сохраняется, но абсолютные оценки делать нельзя, поскольку мы измеряем τ_c не для тех движений (скажем, спиновые зонды могут двигаться значительно быстрее, чем собственные радикалы матрицы). Тогда по экспериментальным данным можно найти эмпирический параметр b и далее оценить k_{2s}, используя доступные измерению времена τ_c. Такой подход оправдан, разумеется, не всегда — например, он может быть явно ошибочным, если спиновые зонды находятся в дефектных участках твердого тела, и их подвижность не отражает вязкости тех областей, в которых происходит химическая реакция.

Можно также решать обратную задачу: по данным k_s и k_f оценивать частоту молекулярных движений, ответственных за осуществление реакции. Например, по данным [26], для реакции кумилпероксидного радикала с CH-связью полимера в растворе и в твердой фазе мы оценили, используя (24), время корреляции молекулярных движений; для полиэтилена при 388 К получено $\tau_c=1$ нс, для полиметилметакрилата при 300 К $\tau_c=5$ нс. Такие оценки выглядят разумными, если отождествлять движение с конформационными колебаниями CH-фрагмента макромолекулы.

На основании сказанного можно заключить, что важной задачей дальнейших экспериментальных исследований физикохимии элементарных реакций в молекулярных твердых телах является параллельное исследование кинетики реакций [с учетом формально-кинетических особенностей, отраженных в формулах (1)—(6), и компенсационного эффекта] и молекулярной динамики. Поскольку последнее проще всего изучать методом спиновых зондов и меток, представляет интерес накопление данных о связи между временами движений разного типа и определение коэффициента b в (26) для разных типов движения относительно «стандартных» спиновых зондов. Можно надеяться, что накопление экспериментальных данных и теоретические исследования в ближайшем будущем приведут к тому, что кинетика элементарных реакций в молекулярных твердых телах станет столь же количественной и пригодной для прогнозирования реакционной способности, как и современная кинетика простых жидкофазных реакций.

7.6. ЛИТЕРАТУРА

1. **Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л.** Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., Наука, 1982. 359 с.
2. **Гольданский В. И., Крупянский Ю. Ф., Фролов Е. Н.** — Молекулярная биология, 1983, т. 17, № 3, с. 532—542.
3. **Лихтенштейн Г. И.** — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 4, с. 878—882.
4. **Лебедев Я. С.** — Там же, 1978, т. 19, с. 1367—1376.
5. **Якимченко О. Е., Лебедев Я. С.** — В кн.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Черноголовка, ИХФ АН СССР, 1981, с. 27—42.
6. **Шляпинтох В. Я.** Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М., Химия, 1978. 334 с.
7. **Багдасарьян Х. С.** — ЖФХ, 1967, т. 41, с. 1679—1685.
8. **Овчинников А. А., Белый А. А., Тимашев С. Ф.** — В кн.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Черноголовка, ИХФ АН СССР, 1981, с. 66—79.
9. **Бондарев Б. В.** — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 334—339, 798—805.
10. **Lebedev Ya. S. e. a.** — In: V Int. Symposium on Free Radicals. Uppsala (Sweden), 1961, p. 37.
11. **Sergejev G. B. e. a.** — Ibid., p. 63.
12. **Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Лебедев Я. С.** — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 850—856.
13. **Михайлов А. И., Лебедев Я. С., Бубен Н. Я.** — Там же, 1964, т. 5, с. 1020—1025; 1965, т. 6, с. 48—54.

14. **Карпухин О. Н.** — Усп. химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1119—1143.
15. **Радциг В. А.** — Высокомол. соед., 1976, т. 18А, с. 1899—1905.
16. **Толкачев В. А.** — Хим. физика, 1983, № 4, с. 511—516.
17. **Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В.** — Кинетика и катализ, 1960, т. 1, с. 496—501.
18. **Михайлов А. И., Лебедев Я. С.** — ЖФХ, 1967, т. 42, с. 1005—1007.
19. **Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M.** — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5823, 5824.
20. **Сандитов Д. С., Бартенев Г. М.** Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, Наука, 1982. 255 с.
21. **Якимченко О. Е., Лебедев Я. С.** — Усп. химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1018—1047.
22. **Лазарев Г. Г. и др.** — Хим. физика, 1982, № 6, с. 809—814.
23. **Лазарев Г. Г., Лебедев Я. С., Сердобов М. В.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1976, № 10, с. 2358—2360.
24. **Yakimchenko O. Ye., Lebedev Ya. S.** — Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1971, v. 3, N 1, p. 17—44.
25. **Якимченко О. Е., Дегтярев Е. Н.** — Химия высоких энергий, 1980, т. 14, № 3, с. 239—247.
26. **Денисов Е. Т.** — Усп. химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1090—1118.
27. **Gurman V. S., Pergushov V. I.** — Chem. Phys., 1981, v. 55, p. 131—135; Chem. Phys. Lett., 1986, N 1, p. 105—107.
28. **Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я.** Макрорадикалы, М., Химия, 1980. 262 с.
29. **Грива А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т.** — ДАН СССР, 1977, т. 232, № 6, с. 1343—1346.
30. **Гольданский В. И.** — Усп. химии, 1975, т. 44, № 12, с. 2121—2150.
31. **Сергеев Г. Б., Батюк В. А.** — Там же, 1976, т. 45, № 5, с. 793—826.
32. **Бендерский В. А. и др.** — Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 32, с. 429—432; Хим. физика, 1982, № 5, с. 685—691.
33. **Lebedev Ya. S., Burshtein A. I.** — Chem. Phys., 1976, v. 12, N 3, p. 259—265.
34. **Полуэктов О. Г. и др.** — Хим. физика, 1982, № 11, с. 1480—1490.
35. **Коварский А. Л., Алиев И. И.** — Высокомол. соед., 1983, т. 25А, с. 2293—2299.
36. **Лазарев Г. Г., Лебедев Я. С.** — Теор. и эксперим. химия, 1981, т. 17, с. 798—805.
37. **Александров И. В., Гольданский В. И.** — Хим. физика, 1984, т. 3, с. 185—198.
38. **Замараев К. И.** — Там же, 1982, № 2, с. 156—177.
39. **Зоркий П. М.** — В кн.: Физическая химия. Современные проблемы. М., Химия, 1982, с. 96—133.
40. **Бендерский А. А. и др.** — ДАН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 653—657.
41. **Базилевский М. В., Петроченко С. И.** — Хим. физика, 1982, № 2, с. 177—187.
42. **Трахтенберг Л. И.** — Хим. физика, 1982, № 1, с. 53—58; 1983, № 12, с. 1683—1689.
43. **Александров И. В.** — Теор. и эксперим. химия, 1967, т. 12, № 3, с. 299—306.
44. **Бурштейн А. И., Кофман А. Г.** — В кн.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Черноголовка, ИХФ АН СССР, 1981, с. 13—27.
45. **Денисов Е. Т., Грива А. П.** — ЖФХ, 1979, т. 53, с. 2417—2427.
46. **Пудов В. С., Ясина Л. Л., Бучаченко А. Л.** — Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1110—1115.
47. **Marcus R. A.** — Ann. Rev. Phys. Chem., 1972, v. 15, p. 641—648.
48. **Kramers H. A.** — Physika, 1940, v. 7, N 4, p. 284—304.
49. **Friedrich C. e. a.** — Macromolecules, 1981, N 14, p. 1119—1125.
50. **Лебедев Я. С.** — ДАН СССР, 1985, т. 281, № 3, с. 636—640.

PHYSICAL CHEMISTRY OF ELEMENTARY REACTIONS IN SOLIDS

Ya. S. Lebedev

Summary

Chemical dynamics of solid state reactions is the most difficult branch of modern chemical kinetics. This differs in many aspects from liquid phase kinetics. In this review peculiarities of elementary solid state chemical reactions, caused mainly by restriction of molecular mobility in solids, are discussed. The latter manifests itself in specific kinetic behavior such as «polychromatic kinetics» (different reaction rates at different local sites) and in cage effect. Examination of experimental rate constants shows other specific effects such as compensation dependence of measured activation energies on pre-exponential factors, correlation between rate constants of slow chemical reactions and molecular mobility, damping of reactivity changes as compared to liquid phase reactions. Qualitative models of elementary chemical reactions in solids are reviewed from the point of view of their ability to explain the above-listed effects. Among them are the free volume model quasielastic cage model, and cage reorganisation model (indirect cage effect). The latter looks attractive as it allows to confirm in a simple way the experimentally proved correlation between the liquid phase rate constant and the solid state rate constant in media with known molecular mobility parametres. The semiempirical equation has been derived which may be used to predict solid state reactivity provided for the liquid phase reactivity as well as a correlation time for molecular mobility in the matrix given are known.

The conclusion is that the chemical dynamics of reactions in molecular solids is expected to be developed soon at least to the same semiempirical level which has been already achieved and successfully used in liquid phase reaction kinetics.

ТЕМАТИКА ОБЗОРОВ

опубликованных в 1980, 1982, 1983, 1984 и 1985 годах
в книгах ежегодника «Физическая химия. Современные проблемы.»

Химическая термодинамика

Новые методы в теории химических равновесий
А. Н. Пряхин, 1983 г.

Расчеты фазовых и химических равновесий в сложных системах
Г. Ф. Воронин, 1984 г.

Термодинамика жидкокристаллических систем
А. Г. Морачевский, Е. П. Соколова, 1984 г.

Строение молекул. Химическая связь

Нететраэдрический тетракоординированный атом углерода
В. И. Минкин, Р. М. Миняев, 1983 г.

Кристаллохимия

Статическая и динамическая структура органического кристалла
П. М. Зоркий, 1982 г.

Жидкое состояние, теория растворов

Расчеты эффектов сольватации
Б. Я. Симкин, И. И. Шейхет, 1983 г.

Решеточные модели жидкостей и растворов
Н. А. Смирнова, 1984 г.

Структура воды
Г. Г. Маленков, 1984 г.

Поверхностные явления

Метод определения структурных параметров молекул из данных адсорбционной хроматографии (хроматоскопия)
А. В. Киселев, 1982 г.

Влияние поверхностно-активных сред на механические свойства твердых тел
Е. Д. Щукин, Л. С. Брюханова, Н. В. Перцов, 1983 г.

Влияние поверхностных структурных превращений твердых тел на гетерогенные физико-химические процессы
И. А. Мясников, 1984 г.

Химическая кинетика, включая элементарные процессы

Магнитные взаимодействия в химических реакциях
А. Л. Бучаченко, 1980 г.

Статистические модели в динамике элементарных химических реакций
Е. Е. Никитин, Л. Ю. Русин, 1980 г.

Расчет профиля потенциальной энергии каталитических реакций из спектральных данных
В. Б. Казанский, 1982 г.

Физикохимия элементарных реакций в твердых телах
Я. С. Лебедев, 1985 г.

Физико-химические механизмы реакции активности ферментов
Б. И. Курганов, 1985 г.

Цепные реакции с энергетическим разветвлением
В. И. Веденеев, А. Е. Шилов, 1985 г.

Катализ

Катализ цеолитами
К. В. Топчиева, Б. В. Романовский, 1982 г.

Ферментативный катализ электродных реакций
С. Д. Варфоломеев, И. В. Березин, 1982 г.

Катализ с переносом водорода
В. М. Грязнов, 1982 г.

Электрохимия. Коррозия металлов.

Механизм реакций электрохимического выделения водорода
В. А. Бендерский, А. А. Овчинников, 1980 г.

Твердые электролиты. Проблемы кристаллохимии суперионных проводников
Л. О. Атовмян, Е. А. Укше, 1983 г.

Фотоэлектрохимия полупроводников и преобразование солнечной энергии
Ю. В. Плесков, 1985 г.

Электрокристаллизация металлов
Ю. М. Полукаров, 1985 г.

Поверхностная активность компонентов ионных расплавов
М. В. Смирнов, В. П. Степанов, 1985 г.

Фотохимия, лазерохимия, радиационная химия, плазмохимия

Некоторые теоретические аспекты радиационной стойкости веществ
Г. П. Житнева, С. Я. Пшежецкий, 1980 г.

Импульсный радиолиз в органической химии
А. К. Пикаев, 1980 г.

Лазеры на основе органических соединений
А. Н. Симонов, 1980 г.

Новый бессеребряный фотографический процесс
М. В. Алфимов, В. Ф. Разумов, 1983 г.

Радиационно-химические процессы в твердой фазе
С. Я. Пшежецкий, Л. И. Трахтенберг, 1984 г.

Химия возбужденных органических молекул
М. Г. Кузьмин, 1985 г.

Физическая органическая химия

Эффекты ионной ассоциации в органической химии
А. А. Соловьянов, И. П. Белецкая, 1980 г.

Влияние высокого давления на реакции в жидкой фазе
В. М. Жулин, 1984 г.

Физико-химические основы химической технологии

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
А. Г. Мержанов, 1983 г.

Методы физико-химических исследований

Методы электронного зонда в исследованиях поверхности и тонких пленок
Ю. Я. Томашпольский, 1982 г.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Современные проблемы
1985

Под общей редакцией академика Я. М. Колотыркина

Редактор
Г. И. БЕЛАН

Художественный редактор
К. К. ФЕДОРОВ

Технический редактор
В. М. СКИТИНА

Корректор
Т. С. ВАСИНА

ИБ № 2049

Сдано в наб. 10.06.85.
Подп. в печ. 27.08.85. Т 17186.
Формат бумаги 60×90$^{1}/_{16}$.
Бумага книжно-журн. № 2.
Гарнитура литературная.
Печать высокая.
Усл. печ. л. 16,5.
Усл. кр.-отт. 16,5.
Уч.-изд. л. 17,60.
Тираж 3700 экз.
Зак. № 1174.
Цена 2 р. 50 к.
Изд. № 3010.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 21, кор. 2.



Москва, 113105,
Нагатинская ул., д. 1.

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Готовит к печати очередную книгу

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ. 1986

Ежегодник под общей редакцией академика
Я. М. КОЛОТЫРКИНА

Шестая книга ежегодного издания знакомит читателя — научного работника, преподавателя вуза, специалиста химической промышленности — с актуальными направлениями физической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Синтетические жидкокристаллические полимеры — *Н. А. Платэ*
2. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений и материалов — *В. И. Нефедов*
3. Построение кинетических моделей сложных гетерогенных каталитических реакций с помощью ЭВМ — *Г. М. Островский, А. Г. Зыскин, Ю. С. Снаговский*
4. Молекулярная организация и селективность гетерогенного катализа — *О. В. Крылов*
5. Электрон-электронный двойной резонанс и его применение в физической химии — *В. А. Бендерский, Н. П. Пивень*
6. Колебательная спектроскопия в исследовании адсорбции и катализа — *В. И. Лыгин*
7. Низкотемпературная матричная стабилизация и спектроскопия промежуточных продуктов термических реакций — *А. К. Мальцев, В. А. Королев, О. М. Нефедов*

Книга распространяется по предварительным заказам. Индивидуальные покупатели оформляют заказы на почтовых открытках **с указанием номера книги в тематическом плане** издательства «Химия» на 1987 г., а учреждения и предприятия — гарантийными письмами. Открытки и письма сдаются в местные книжные магазины, распространяющие научно-техническую литературу.

Только своевременное оформление предварительного заказа гарантирует получение книги!

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Готовит к печати очередную книгу

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ. 1987
ЕЖЕГОДНИК ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ АКАДЕМИКА
Я. М. КОЛОТЫРКИНА

Седьмая книга ежегодного издания знакомит читателя — научного работника, преподавателя вуза, специалиста химической промышленности — с актуальными направлениями физической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Электронно-возбужденные радикалы — *М. Я. Мельников*
2. Химические периодические реакции — *А. М. Жаботинский*
3. Спектроскопия ЯМР в координационной химии — *А. В. Кессених*
4. Соотношение Бренстеда в реакциях переноса протона — *И. О. Шапиро*
5. Новые тенденции в термодинамике адсорбции — *А. А. Лопаткин*
6. Донорно-акцепторная природа и фотополупроводниковые свойства ароматических полиимидов — *Б. В. Котов, Д. В. Пебалк, А. Н. Праведников*
7. Исследование структуры и динамики молекул методом газовой электронографии — *В. П. Спиридонов, А. Г. Гершиков*

Книга распространяется по предварительным заказам. Индивидуальные покупатели оформляют заказы на почтовых открытках *с указанием номера книги в тематическом плане* издательства «Химия» на 1987 г., а учреждения и предприятия — гарантийными письмами. Открытки и письма сдаются в местные книжные магазины, распространяющие научно-техническую литературу.

Только своевременное оформление предварительного заказа гарантирует получение книги!